

**UNIVERSIDAD DE ALCALÁ**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Departamento de Química Inorgánica**



**TESIS DOCTORAL**

**COMPLEJOS AMIDOSILILCICLOPENTADIENILO DE TITANIO Y  
CIRCONIO CON UN ANILLO CICLOPENTADIENILO MONO- Y DI-  
SUSTITUIDO. CATALIZADORES EN PROCESOS DE ISOMERIZACIÓN  
DE OLEFINAS Y FORMACIÓN DE ENLACES Si-C Y Si-Si**

**Cristina Elena Petrisor**

**Alcalá de Henares, 2011**



**UNIVERSIDAD DE ALCALÁ**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Departamento de Química Inorgánica**



**TESIS DOCTORAL**

**COMPLEJOS AMIDOSILILCICLOPENTADIENILO DE TITANIO Y  
CIRCONIO CON UN ANILLO CICLOPENTADIENILO MONO- Y DI-  
SUSTITUIDO. CATALIZADORES EN PROCESOS DE ISOMERIZACIÓN  
DE OLEFINAS Y FORMACIÓN DE ENLACES Si-C Y Si-Si**

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá,  
para optar al grado de Doctora en Química por la  
Licenciada **Cristina Elena Petrisor**.



**TOMÁS CUENCA ÁGREDA**, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y,

**EVA ROYO CANTABRANA**, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada: **“Complejos Amidosililciclopentadienilo de Titanio y Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono- y Di-Sustituido. Catalizadores en Procesos de Isomerización de Olefinas y Formación de Enlaces Si-C y Si-Si”** ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la Licenciada Cristina Elena Petrisor y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, mayo de 2011

Fdo.: Dra. Eva Royo Cantabrana

Fdo.: Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda



**MANUEL GÓMEZ RUBIO**, Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: **“Complejos Amidosililciclopentadienilo de Titanio y Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono- y Di-Sustituido. Catalizadores en Procesos de Isomerización de Olefinas y Formación de enlaces Si-C y Si-Si”** ha sido dirigida por el Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y la Dra. Eva Royo Cantabrana y realizada por la Licenciada Cristina Elena Petrisor en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, mayo de 2011

Fdo. Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio





Quiero expresar mi sincero agradecimiento:

Al Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda, director de este trabajo, por la confianza depositada en mi, por sus enseñanzas y supervisión durante estos años.

A la Dra. Eva Royo Cantabrana, codirectora de este trabajo, por todo lo que me ha enseñado, por sus consejos y ánimos, y por la paciencia que ha tenido a la hora de corregir este trabajo.

A la Dra. Marta González Mosquera por la resolución de la estructura cristalina presentada en esta Memoria.

Al Prof. Dr. Obis Castaño y al Dr. Enrique Gómez-Bengoa por la realización de los estudios teóricos descritos en la Tesis.

Al Prof. Dr. Sjoerd Harder por permitirme formar parte de su grupo de investigación en la Universidad de Groningen, a Nolaig por su amabilidad y a los compañeros que allí encontré, especialmente a Johanne, Julia y Jurjen, que me ayudaron a pasar buenos momentos.

A todos los Profesores y Doctores del departamento que han contribuido de alguna manera en este trabajo, por su aportación y amabilidad y a todos los compañeros del departamento con los que he compartido tanto tiempo.

A Gema por animarme siempre, por las risas, los consejos y por contagiarme con su actitud positiva, y sobre todo por estar siempre dispuesta a echar una mano en lo que sea.

A Ghaita y Yosra, mis compañeras de laboratorio, por todo lo que hemos compartido en estos años, gracias por vuestra amistad y cariño. ¡Sois unas chicas estupendas! Ánimo con la tesis y mucha suerte.

A Claudimar y Marina con las que he compartido la biblioteca durante los últimos meses. Gracias por ser como sois, ¡muy divertidas!

A María V. y Carlos por ser unos buenos compañeros, y siempre dispuestos a ayudar. Gracias por vuestra amistad y mucha suerte en lo que os queda de tesis y en todo lo demás.

A Yamileth, Addis, Jimmy, Edwin, Lina, María G., José y Gustavo por vuestra amistad, apoyo, por los buenos ratos que hemos pasado. ¡Mucha suerte en todo!

A mis padres y a mis hermanas por su incondicional apoyo y confianza y por animarme y ayudarme a mantener la ilusión en este campo de trabajo.

A Cristian por su apoyo y comprensión y por estar siempre a mi lado.

Dedic această Teză Doctorală părinților mei,

căroră vreau să le mulțumesc pentru sprijinul ce mi-au acordat în acești ani, în timpul realizării Tezei Doctorale, pentru tot ce m-au învățat și pentru că s-au preocupat ca să am o bună educație și un viitor mai bun.

Mulțumesc că ati avut mereu încredere în mine. Sper că nu v-am dezamăgit!



**A mis padres**



## Capítulo I

### Introducción

<b>I.1. Introducción General.....</b>	<b>25</b>
I.1.1. Modificaciones de los complejos metalloceno de metales del grupo 4.....	25
<b>I.2. Objetivos de la Tesis.....</b>	<b>27</b>
<b>I.3. Aplicaciones Catalíticas de Complejos Ciclopentadienilo</b>	
<b>Amidosililciclopentadienilo.....</b>	<b>27</b>
I.3.1. Isomerización de olefinas.....	28
I.3.2. Hidrosililación de olefinas y/o deshidropolimerización de silanos .....	29
<b>I.4. Distribución de la Memoria .....</b>	<b>30</b>
<b>I.5. Bibliografía .....</b>	<b>33</b>

## Capítulo II

Síntesis y Caracterización de Complejos Cloro Amidosililciclopentadienilo de Titanio y Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono- y Di-Sustituido

<b>II.1. Introducción y Antecedentes .....</b>	<b>37</b>
II.1.1. Complejos dicloro amidosililciclopentadienilo .....	37
II.1.2. Complejos con un solo enlace reactivo M-X .....	42
<b>II.2. Objetivos.....</b>	<b>44</b>
<b>II.3. Discusión de Resultados.....</b>	<b>45</b>
II.3.1. Preparación y caracterización de complejos monocloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituidos .....	45
II.3.2. Preparación y caracterización de complejos monocloro amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos disilil-ciclopentadienilo ...	57
<b>II.4. Conclusiones .....</b>	<b>70</b>
<b>II.5. Parte Experimental .....</b>	<b>71</b>

<b>II.6. Bibliografía.....</b>	<b>83</b>
--------------------------------	-----------

## **Capítulo III**

### **Síntesis y Caracterización de Complejos Hidruro Amidosililciclopentadienilo de Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono-Sustituido**

<b>III.1. Introducción y Antecedentes.....</b>	<b>89</b>
<b>III.2. Objetivos .....</b>	<b>91</b>
<b>III.3. Discusión de Resultados .....</b>	<b>92</b>
III.3.1. Intentos de preparación de complejos monohidruro amidosililciclopentadienilo de titanio .....	92
III.3.2. Preparación y caracterización de complejos monohidruro amidosililciclopentadienilo de circonio.....	94
III.3.3. Reacción del complejo zirconaciclo <b>21</b> con isocianuro.....	104
<b>III.4. Conclusiones.....</b>	<b>107</b>
<b>III.5. Parte Experimental .....</b>	<b>108</b>
<b>III.6. Bibliografía .....</b>	<b>114</b>

## **Capítulo IV**

### **Síntesis y Caracterización de Complejos Alquilo Amidosililciclopentadienilo de Titanio y Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono- y Di-Sustituido**

<b>IV.1. Introducción y Antecedentes.....</b>	<b>119</b>
<b>IV.2. Objetivos .....</b>	<b>121</b>
<b>IV.3. Discusión de Resultados .....</b>	<b>121</b>
IV.3.1. Preparación y caracterización de complejos monoalquilo amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituidos .....	121
IV.3.2. Preparación y caracterización de complejos monoalquilo amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos disilil-ciclopentadienilo ..	130



IV.3.3. Reacciones de isomerización intramolecular del grupo alildimetilsilil-ciclopentadienilo.....	134
<b>IV.4. Conclusiones.....</b>	<b>151</b>
<b>IV.5. Parte Experimental .....</b>	<b>151</b>
<b>IV.6. Bibliografía .....</b>	<b>166</b>

## Capítulo V

### Procesos Catalíticos

<b>V.1. Isomerización de Olefinas.....</b>	<b>171</b>
V.1.1. Reactividad catalítica de los complejos hidruro de circonio .....	171
V.1.2. Reactividad del complejo zirconaciclo <b>21</b> .....	175
<b>V.2. Deshidropolimerización de Silanos .....</b>	<b>178</b>
V.2.1. Reactividad catalítica de complejos metilo de titanio y circonio e hidruro de circonio.....	185
<b>V.3. Hidrosililación de Olefinas.....</b>	<b>200</b>
V.3.1. Reactividad catalítica de complejos metilo de titanio y circonio e hidruro de circonio.....	203
V.3.2. Estudios preliminares del mecanismo de la hidrosililación de olefinas....	212
<b>V.4. Conclusiones .....</b>	<b>227</b>
<b>V.5. Parte Experimental .....</b>	<b>229</b>
<b>V.6. Bibliografía.....</b>	<b>237</b>

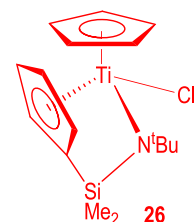
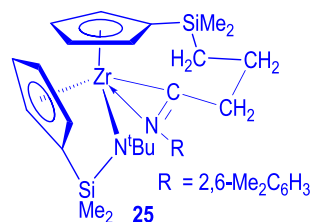
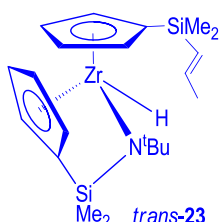
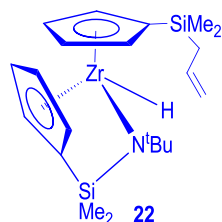
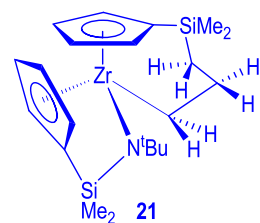
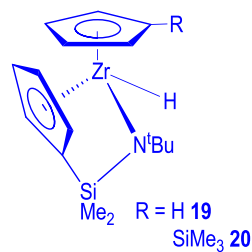
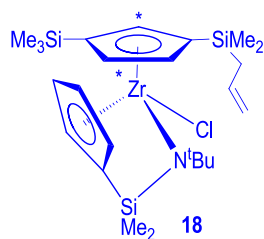
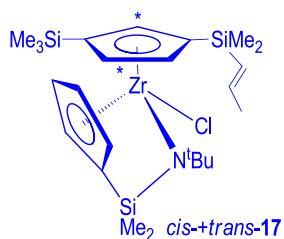
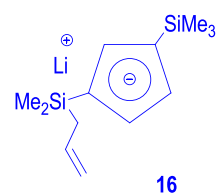
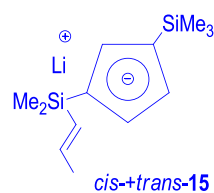
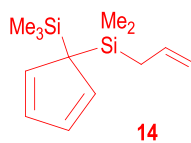
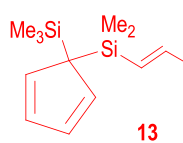
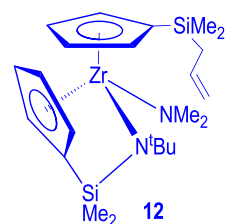
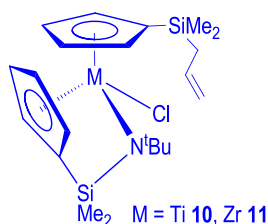
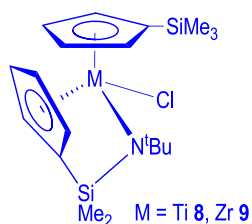
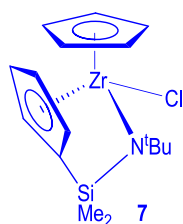
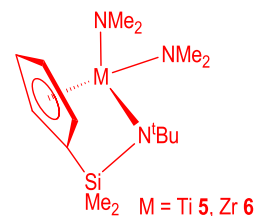
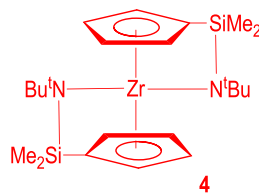
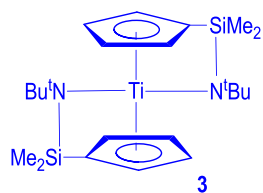
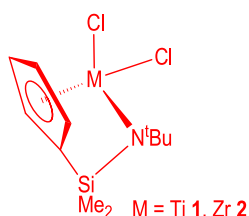
<b>Condiciones Generales de Trabajo .....</b>	<b>241</b>
---	------------

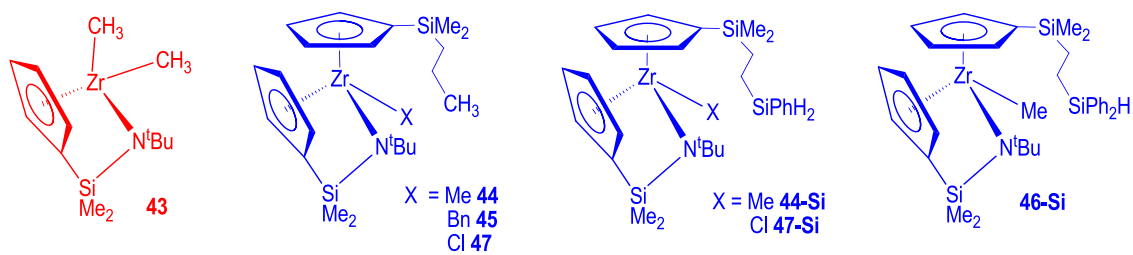
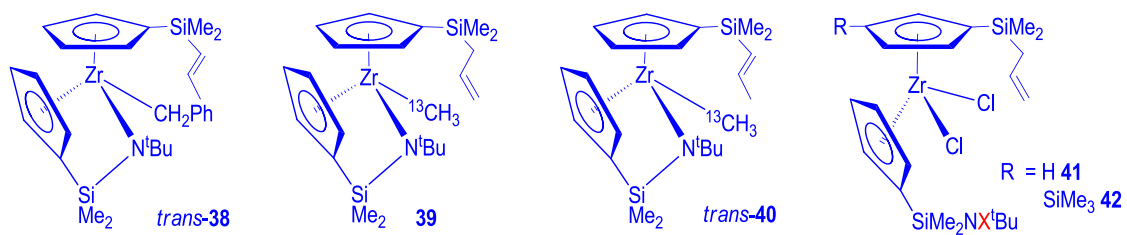
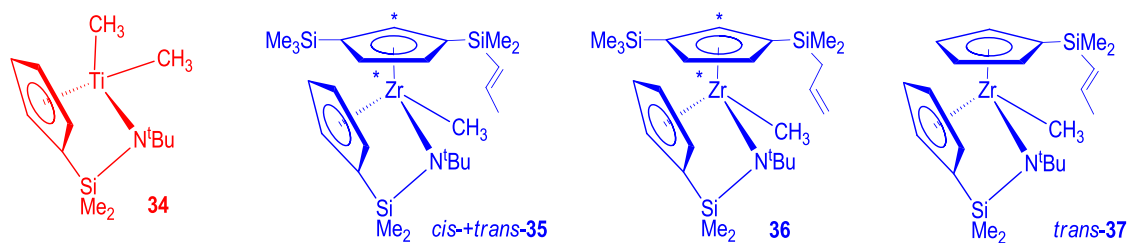
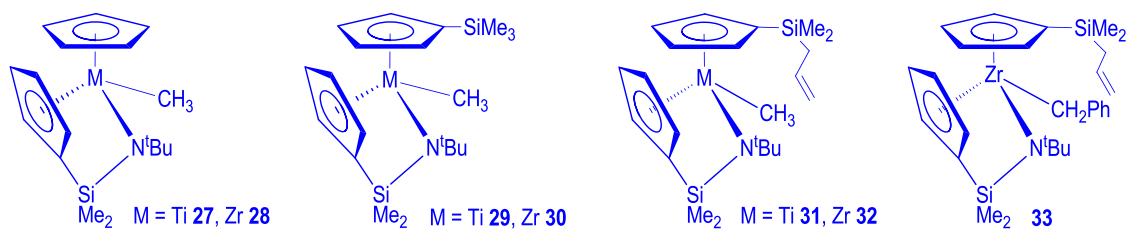
## Summary

Introduction.....	251
Results and Discusión.....	253
General Methods .....	270
Conclusions .....	270
References .....	273



# Índice de Compuestos





Complejos preparados anteriormente

Complejos obtenidos en esta Memoria

## Abreviaturas

---

Å	ångstrom
APT	Attached Proton Test (RMN)
<sup>n</sup> Bu	<i>normal</i> -butilo (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
<sup>t</sup> Bu	<i>terc</i> -butilo (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
Bn	bencilo (CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
°C	grados celsius
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	benceno deuterado
CDCl <sub>3</sub>	cloroformo deuterado
C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N	piridina deuterada
C- <i>ipso</i>	carbono <i>ipso</i>
COSY	Correlation Spectroscopy (RMN)
Cp	η <sup>5</sup> -ciclopentadienilo (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Cp'	η <sup>5</sup> -trimetilsililciclopentadienilo(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> SiMe <sub>3</sub> )
Cp <sup>alil</sup>	η <sup>5</sup> -dimetilsililalil-ciclopentadienilo (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> SiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )
d	doblete (RMN)
dd	doblete de dobletes (RMN)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (RMN)
DFT	Discrete Fourier Transform
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy (RMN)
ESI	Electrospray Ionization
Et <sub>2</sub> O	éter etílico
g	gramos
GPC	Gel Permeation Chromatography
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence (RMN)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (RMN)
Hz	hertzio
<sup>n</sup> J	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces químicos (RMN)
L	ligando
M	metal
m	multiplete (RMN)
<i>m</i> -	posición <i>meta</i> en un grupo arilo
Me	metilo (CH <sub>3</sub> )
ml	mililitro
mmol	milimol
M <sub>n</sub>	peso molecular promedio en número
MS	Mass Spectrometry
M <sub>w</sub>	peso molecular promedio en peso
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Correlation Spectroscopy (RMN)
<i>o</i> -	posición <i>orto</i> en un grupo arilo
<i>p</i> -	posición <i>para</i> en un grupo arilo
PD	polidispersidad
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
R	grupo alquilo
<sup>1</sup> H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
<sup>13</sup> C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13
<sup>29</sup> Si-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Silicio-29

s	singlete (RMN)
s <sub>a</sub>	singlete ancho (RMN)
t. a.	temperatura ambiente
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
TOCSY	Total Correlation Spectroscopy (RMN)
δ	desplazamiento químico (RMN)
η <sup>n</sup>	coordinación de n átomos (n-hapto)
μ <sub>m</sub>	disposición puente a m centros metálicos

# Capítulo I

## Introducción

---

### I.1. Introducción General

I.1.1. Modificaciones de los complejos metalloceno de metales del grupo 4

### I.2. Objetivos de la Tesis

### I.3. Aplicaciones Catalíticas de Complejos Ciclopentadienilo Amidosililciclopentadienilo

I.3.1. Isomerización de olefinas

I.3.2. Hidrosililación de olefinas y/o deshidropolimerización de silanos

### I.4. Distribución de la Memoria

### I.5. Bibliografía





## I.1. Introducción General

Una de las aplicaciones industriales más destacadas de la química organometálica en los últimos años ha sido la utilización de compuestos de metales de transición del tipo  $[MCp(L)X_2]$  ( $M$  = metal del grupo 4;  $Cp = C_5H_5$ ;  $L = Cp, Cp-SiR_2-, -SiR_2-NR'-$ , indenilo;  $R, R' =$  alquilo;  $X = Cl, alquilo$ ), como sistemas precatalíticos homogéneos en procesos de polimerización de olefinas.<sup>[1, 2]</sup>

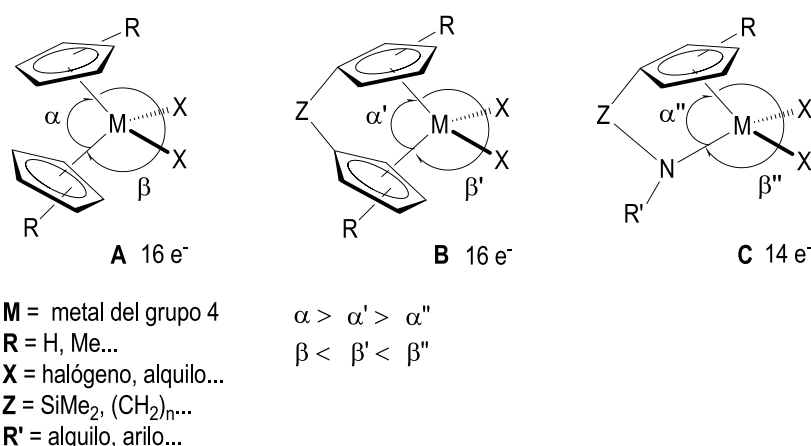
La acción catalítica de los complejos de metales de transición queda definida no solo por la naturaleza del centro metálico sino también por las características electrónicas y estéricas de los ligandos enlazados al mismo. Por esa razón, la búsqueda de precatalizadores de polimerización de olefinas con mejores propiedades se ha centrado en la modificación de los ligandos presentes en el complejo, que aporten nuevas características estéricas y/o electrónicas al centro metálico.

### I.1.1. Modificaciones de los complejos metalloceno de metales del grupo 4

Los primeros derivados organometálicos de metales del grupo 4 utilizados como sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas fueron los complejos bis-ciclopentadienilo (metalloceno). La modificación de uno o ambos ligandos ciclopentadienilo en los primeros complejos metalloceno (Figura 1, A)<sup>[3, 4]</sup> ha demostrado tener una influencia directa sobre la actividad de los catalizadores resultantes así como sobre la estereoquímica de los polímeros obtenidos.<sup>[5]</sup> De entre las modificaciones realizadas, quizá una de las más importantes fue la de disponer grupos alquilo o sililo puente a los dos anillos ciclopentadienilo (Figura 1, B), para la síntesis de complejos *ansa*-metalloceno inicialmente descritos por Brintzinger.<sup>[4, 6]</sup> Este tipo de disposición proporciona, frente a los sistemas bis-ciclopentadienilo clásicos, entornos metálicos más abiertos y estereoquímicamente definidos, que generan catalizadores más activos y capaces de determinar el crecimiento estereoregular de la cadena polímera.

Los complejos *ansa*-amidosililciclopentadienilo (**CGC**- $X_2$ ; Constrained Geometry Complexes-Complejos de geometría constreñida) (Figura 1, C) se desarrollaron como una modificación de los derivados *ansa*-metalloceno mediante la sustitución de un anillo ciclopentadienilo por un fragmento alquilamido. Esta variación supone un aumento de la acidez del centro metálico en el derivado resultante, como consecuencia de la aportación de  $3e^-$  del grupo amido al metal frente a los  $5e^-$  que cede un anillo ciclopentadienilo. Además, los ligandos

amidociclopentadienilo poseen un menor requerimiento estérico en la esfera de coordinación del metal, lo que produce entornos metálicos más abiertos en el complejo resultante.<sup>[7]</sup>



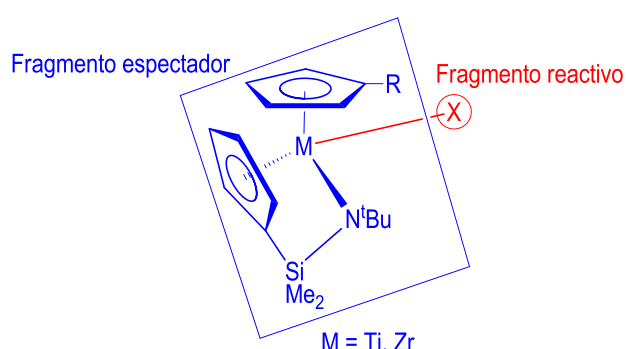
**Figura 1.:** Complejos bis-ciclopentadienilo, *ansa*-metaloceno y *ansa*-amidociclopentadienilo

Estas modificaciones han permitido preparar catalizadores más activos y estereoregulares, con mayor capacidad para incorporar olefinas voluminosas (estireno, 1-hexeno y 1-deceno), cicloolefinas (1,2-ciclopenteno<sup>[8]</sup> o norborneno<sup>[9]</sup>) e incluso monómeros de cadena larga con grupos voluminosos (silsesquioxano,<sup>[10]</sup> fullereno<sup>[11]</sup>) en procesos de copolimerización con etileno, permitiendo mantener pesos moleculares altos en los polímeros resultantes.

Otra alteración importante respecto a los derivados metaloceno clásicos ha consistido en el desarrollo de complejos del tipo [MCp(L<sub>2</sub>)X] (M = metal del grupo 4; L<sub>2</sub> = Cp-SiR<sub>2</sub>NR', Cp-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NR', -(SiR<sub>2</sub>NR')<sub>2</sub>, 2,2'-(CH<sub>2</sub>)-(6-<sup>t</sup>Bu-4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-1-O)<sub>2</sub>, 2,6[MeC=N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N; R, R' = alquilo; X = Cl, alquilo, amido) que difieren con los anteriores en que el centro metálico dispone de un solo enlace M-X susceptible de reaccionar en la transformación catalítica. Estos complejos no cumplen las características de los sistemas catalíticos clásicos tipo Ziegler-Natta debido a que no tienen dos posiciones adyacentes para el proceso de coordinación-inserción por el que se piensa que transcurre la polimerización de olefinas. Sin embargo, han demostrado ser activos en los procesos de polimerización y han dado lugar a un nuevo planteamiento académico acerca de los mecanismos de reacción imperantes en el proceso de polimerización de olefinas.<sup>[12]</sup>

## I.2. Objetivos de la Tesis

El objetivo general de la Tesis ha sido sintetizar complejos de titanio y circonio estabilizados por la coordinación de un ligando bidentado dianiónico amidosililciclopentadienilo y la coordinación adicional de un segundo anillo ciclopentadienilo que puede tener diferentes sustituyentes. Los denominaremos de forma general como complejos del tipo  $[\text{MCp}(\text{L}_2)\text{X}]$ . De esta forma se genera un fragmento espectador o auxiliar en el entorno metálico que deja al sistema una única posición susceptible de actuar como centro de reactividad. La figura 2 muestra una representación general de este tipo de complejos.



**Figura 2.:** Complejos amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio del tipo  $[\text{MCp}(\text{L}_2)\text{X}]$

Posteriormente nos planteamos la caracterización de los complejos sintetizados y el estudio de su actividad catalítica en procesos de isomerización e hidrosililación de olefinas y en la deshidropolimerización de silanos. Prestaremos especial atención a estudiar la posible regioselectividad y estereoselectividad que estos sistemas puedan aportar a estos procesos.

## I.3. Aplicaciones Catalíticas de Complejos Ciclopentadienilo Amidosililciclopentadienilo

El estudio de los complejos metalloceno del grupo 4, así como de las diferentes modificaciones que han surgido de ellos, se ha aplicado tradicionalmente en procesos de polimerización de olefinas. Gracias a ello, los mecanismos que rigen esta reacción se conocen ya con cierta profundidad. Estos complejos organometálicos han demostrado tener también importantes aplicaciones en otros procesos catalíticos que transcurren con la activación y ruptura de enlaces X-H y formación de nuevos enlaces C-X (X = Si, N, O) o X-X (X = Si), que han sido

menos estudiados en comparación con los anteriormente mencionados. Dentro de ese grupo de transformaciones están la polimerización de silanos, así como la hidrogenación, epoxidación, hidroaminación y/o hidrosililación de olefinas y otros sustratos insaturados.

En este contexto, los complejos  $[MCp(L_2)X]$  con una sola posición reactiva y comentados en el apartado anterior presentan algunas ventajas frente a los derivados bis-ciclopentadienilo, como son:

- el aumento del impedimento estérico que supone situar un grupo voluminoso en lugar de una de las posiciones M-Cl, genera entornos metálicos más cerrados, que pueden aumentar la selectividad de algunos procesos, controlando la entrada de los sustratos en posiciones predeterminadas.
- la reducción del número de posiciones reactivas en torno al metal, que puede transformar estos complejos en sistemas isolobulares con los derivados de tipo metalloceno del grupo 3, conocidos como especies activas en el tipo de transformaciones que se desea estudiar.
- la posibilidad de preparar derivados con un centro metálico estereogénico, que al tener una sola posición reactiva, mantendría su quiralidad durante el proceso catalítico favoreciendo los procesos estereoselectivos.

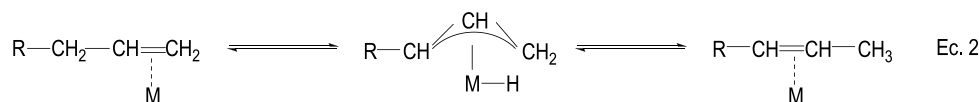
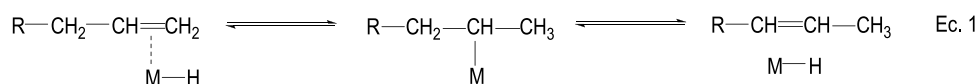
Estas ventajas podrían ser útiles para estudiar, con este tipo de compuestos, una serie de transformaciones que resumimos a continuación.

### **I.3.1. Isomerización de olefinas**

La isomerización de alquenos presenta una relevancia especial porque muy a menudo tiene lugar como reacción secundaria en los procesos de polimerización de olefinas catalizados por complejos ciclopentadienilo de metales del grupo 4.<sup>[2, 13]</sup> La polimerización y la isomerización de olefinas comparten reacciones fundamentales como son la coordinación e inserción de la olefina en el enlace M-X (X = H, alquilo) y la  $\beta$ -X eliminación de un grupo alquilo o hidruro.

Los estudios realizados en la catálisis de isomerización de olefinas muestran dos tipos de catalizadores que funcionan con diferentes mecanismos de reacción dependiendo de si el enlace M-H de la especie activa se forma durante el proceso o existe de antemano en el catalizador.<sup>[14]</sup> Las especies que tienen el enlace M-H presente en el catalizador producen la isomerización del doble enlace mediante inserción del enlace M-H en el doble enlace C=C (Esquema 1, Ec.1) y posterior eliminación- $\beta$  de hidrógeno al centro metálico.

Menos común es el mecanismo en el que el enlace M-H de la especie activa se forma durante el proceso. En este caso, la isomerización se produce por una migración 1,3 de hidrógeno a través de un intermediario  $\pi$ -alilo (Esquema 1, Ec.2).<sup>[15]</sup>



**Esquema 1.: Mecanismos para la isomerización de olefinas**

Los derivados objeto de estudio en esta tesis doctoral disponen de un solo enlace M-X susceptible de intervenir en la transformación catalítica. Como ya hemos comentado, estos compuestos no cumplen los requisitos de los catalizadores clásicos metalloceno tipo Ziegler-Natta. A pesar de ello, estos complejos han resultado activos en la polimerización de olefinas, lo que ha llevado a pensar que los mecanismos del proceso podrían ser diferentes. Por esta razón, decidimos estudiar su comportamiento en la isomerización de olefinas, de modo que pudiéramos extrapolar los resultados obtenidos a los procesos de polimerización de olefinas.

### I.3.2. Hidrosililación de olefinas y/o deshidropolimerización de silanos

La hidrosililación de alquenos es una reacción de gran importancia para la introducción de átomos de silicio en cadenas carbonadas para generar sustratos orgánicos funcionalizados.<sup>[16]</sup>

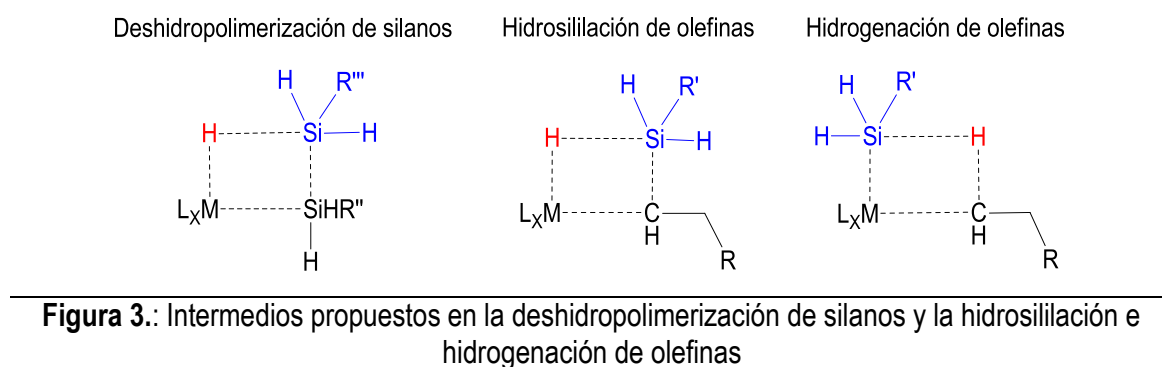
Por otro lado, el estudio de la deshidropolimerización de silanos para producir polisilanos ha generado un enorme interés debido a las potenciales aplicaciones de estos materiales como fotoiniciadores, fotoresistores y materiales termocrómicos. Además, los polisilanos pueden ser fácilmente funcionalizados con grupos alcoxo, hidroxilo y/o amino, a partir de reacciones de hidrosililación con aldehídos, cetonas, u olefinas funcionalizadas.<sup>[17]</sup>

Una gran variedad de complejos hidruro de metales de los últimos grupos de transición han sido utilizados como catalizadores de ambos procesos (hidrosililación y deshidropolimerización). Una de las desventajas más importantes de este tipo de derivados es la falta de regioselectividad, de modo que, en presencia de olefinas y  $\text{SiRH}_3$ , se obtienen los productos de la deshidropolimerización de silano, y/o la hidrosililación e hidrogenación de la olefina. En los últimos años se ha demostrado que también los complejos metalloceno clásicos, de fórmula

$[\text{MCp}_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{alquilo}$ ) son catalizadores activos en este proceso, con la ventaja de tener una mayor quimio- y regioselectividad.<sup>[18]</sup>

En general, los mecanismos de la catálisis de hidrosililación de olefinas y deshidropolimerización de silanos transcurren mediante vías muy diferentes a los de la catálisis de polimerización Ziegler-Natta de olefinas.<sup>[19]</sup> Estas reacciones implican la formación de intermedios concertados de cuatro centros. La mayoría de los estudios descritos hasta la fecha se basan en sistemas catalíticos derivados de complejos en los que existen dos enlaces adyacentes  $\text{M-X}$  en el entorno metálico susceptibles de participar en el proceso catalítico, pero no se conocen datos de complejos que tienen una sola posición susceptible de reaccionar.

La figura 3 recoge el tipo de intermedio propuesto en un proceso de deshidropolimerización de silanos o hidrosililación e hidrogenación de olefinas. La distinta disposición en torno al metal ( $\text{Si-H}$ ,  $\text{M-H}$  y  $\text{M-Si}$ ) genera la falta de regioselectividad en el proceso.



## I.4. Distribución de la Memoria

La presente Memoria se distribuye en cinco capítulos. En cada uno de ellos se presentan los antecedentes bibliográficos, que ayudan a situar el tema a tratar, seguido del estudio preparativo y estructural de los compuestos sintetizados. Al final de cada capítulo se recogerán las conclusiones más significativas, la descripción detallada de las preparaciones de cada compuesto y los espectros de RMN más significativos, así como las referencias bibliográficas que han sido mencionadas a lo largo de cada capítulo.

El **Capítulo I** presenta una Introducción General del tema que se va a abordar a lo largo de esta Tesis, para presentar las razones que nos han conducido a seleccionar el tipo de compuestos objeto de estudio en distintas reacciones catalíticas. También se recoge la distribución de los capítulos presentes en esta Memoria.

En el **Capítulo II** se describe la síntesis y caracterización de los derivados monocloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio, con un ligando ciclopentadienilo con o sin sustituyentes adicionales.

El **Capítulo III** estudia la síntesis, caracterización y la reactividad de los derivados monohidruro amidosililciclopentadienilo de circonio, así como los intentos de preparar los correspondientes compuestos de titanio.

En el **Capítulo IV** se describe la síntesis, caracterización y el estudio del comportamiento químico de los derivados monoalquilo amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio. También en este capítulo se realiza una comparación del distinto comportamiento en disolución de los complejos cloro y alquilo amidosililciclopentadienilo de circonio.

El **Capítulo V** describe los procesos catalíticos de isomerización e hidrosililación de olefinas, así como el de deshidropolimerización del fenilsilano en los que se han utilizado algunos de los complejos descritos en los capítulos previos.

La Memoria termina con un apartado de Condiciones Generales de Trabajo, además de un resumen en inglés (**Summary**) donde se recogen los datos más significativos que se puedan extraer de todos los capítulos presentados anteriormente.

A lo largo de la Memoria las cifras con decimales se han indicado de acuerdo con el criterio americano de utilizar puntos en lugar de comas. Hemos decidido adoptar esta puntuación al observar que la enumeración de varias cifras, separadas por comas, que a su vez incluyen decimales que también vendrían separadas por comas, podría conducir a error.

El trabajo de investigación realizado que se recoge en la Tesis ha sido parcialmente publicado y hasta el momento, ha dado lugar a las siguientes aportaciones científicas:

“Olefin Isomerisation versus Hydrozirconation: A Case of Stable  $\beta$ -Hydrogen Containing Zr-Alkyl Derivative.” Cristina E. Petrisor, L. M. Frutos, O. Castaño, Marta E. G. Mosquera, E. Royo, T. Cuenca *Dalton Trans.* **2008**, 20, 2670.

“Insight into *cis*-to-*trans* Olefin Isomerisation Catalysed by Group 4 and 6 Cyclopentadienyl Compounds.” Cristina E. Petrisor, Ghaita Chahboun, Enrique Gómez-Bengoa, E. Royo, T. Cuenca *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1514.

“Amidosilylcyclopentadienyl Monoalkyl Zirconium Compounds: Evidence of a N-Assisted 1,3-Proton Shift Olefin Isomerization Mechanism.” Cristina E. Petrisor, Enrique Gómez-Bengoa, E. Royo, T. Cuenca *Organometallics* **2009**, 28, 4165.

“Mixed Disilyl-substituted Cyclopentadiene Derivatives and Corresponding Zirconium, Molybdenum and Tungsten Compounds.” Cristina E. Petrisor, Ghaita Chahboun, Mohamed Amin ElAmrani, E. Royo, T. Cuenca *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3666.



## I.5. Bibliografía

- [1] J. Boor, *Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization*, Academic: New York **1979**; M. Bochmann, *Dalton Trans.* **1996**, 255; D. E. Bergbreiter, G. L. Parsons, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 47; C. Averbuj, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8755; L. Lukesova, M. Horacek, P. Stepnicka, R. Gyepes, I. Cisarova, J. Kubista, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1919; E. Y.-X. Chen, *Dalton Trans.* **2009**, 8784; V. Busico, *Dalton Trans.* **2009**, 8794; W. Kaminsky, A. Funck, H. Hahnsen, *Dalton Trans.* **2009**, 8803; K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811; M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, 29, 4711.
- [2] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- [3] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011.
- [4] H. Schutenhaus, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 777.
- [5] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5172; G. Jiménez, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, M. Bochmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2361; T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 447; A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587; M. V. Galakhov, G. Heinz, P. Royo, *Chem. Commun.* **1998**, 17; C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962; F. Goettmann, *Chem., Eur. J.* **2005**, 11, 7416.
- [6] J. A. Smith, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 159; F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233; F. Wochner, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 69; P. Burger, K. Hortmann, J. Diebold, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 9.
- [7] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169; F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245; H. G. Alt, A. Reb, K. Kundu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 211; J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789; H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 21; F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, 17, 5836; K. Kunz, G. Erker, R. Frohlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6181; S. Gómez-Ruiz, T. Hoher, S. Prashar, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, 24, 2061; Y. Mu, W. E. Piers, L. R. Macgillivray, M. J. Zaworotko, *Polyhedron* **1995**, 14, 1; Y. Zhang, Y. Mu, C. Lu, G. Li, J. Xu, Y. Zhang, D. Zhu, S. Feng, *Organometallics* **2004**, 23, 540; P. J. Sinnema, L. Van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, 16, 4245; D. Van Leusen, D. J. Beetstra, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2000**, 19, 4084; V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678.
- [8] A. R. Lavoie, M. H. Ho, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2003**, 864; A. R. Lavoie, R. M. Waymouth, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7147.
- [9] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4669; D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4674; D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4681; D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4684.
- [10] A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, R. Mulhaupt, *Macromolecules* **1997**, 30, 2818.
- [11] X. C. Zhang, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, B. Hessen, *Chem. Commun.* **2005**, 1616.

- [12] M. C. Baird, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1471; J. Z. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708; M. González-Maupoey, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, *Organometallics* **2003**, *22*, 2694; J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2495; V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2252; T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4719; M. J. Humphries, K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2005**, *24*, 2039; W.-H. Sun, S. Liu, W. Zhang, Y. Zeng, D. Wang, T. Liang, *Organometallics* **2010**, *29*, 732; J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448.
- [13] S. Tobisch, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 181; B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566; P. J. Chirik, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10308; M. B. Harney, R. J. Keaton, J. C. Fetting, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3420; P. D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11578; Y. H. Zhang, R. J. Keaton, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8746.
- [14] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2272; R. Cramer, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3491; R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1633.
- [15] C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2248.
- [16] J. L. Speier, F. G. A. Stone, R. West, *In Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press: New York* **1979**, Vol.2, p. 407; I. Ojima, S. Patai, Z. Rappoport, *In Chem. Org. Silicon Cpd, Wiley: Chichester, U. K.* **1989**, Chapter 25, p. 1479; J. F. Harrod, A. J. Chalk, I. Wender, P. Pino, *In Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Wiley: New York* **1977**, Vol. 2, p. 673.
- [17] R. Shankar, V. Shahi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1339.
- [18] J. F. Harrod, S. S. Yun, *Organometallics* **1987**, *6*, 1381; J. F. Harrod, M. Zeldin, H. R. Allcock, K. J. Wynne, *In Organometallic and Inorganic Polymers, American Chemical Society: Washington, DC* **1988**, Chapter 7, p. 89; J. F. Harrod, *Polym. Prepr.* **1987**, *28*, 403.
- [19] H.-G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8043; H.-G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757; T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 37.

## Capítulo II

### **Síntesis y Caracterización de Complejos Cloro Amidosililciclopentadienilo de Titanio y Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono- y Di-Sustituido**

---

#### II.1. Introducción y Antecedentes

II.1.1. Complejos dicloro amidosililciclopentadienilo

II.1.2. Complejos con un solo enlace reactivo M-X

#### II.2. Objetivos

#### II.3. Discusión de Resultados

II.3.1. Preparación y caracterización de complejos cloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituidos

II.3.2. Preparación y caracterización de complejos cloro amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos disilil-ciclopentadienilo

#### II.4. Conclusiones

#### II.5. Parte Exerimental

#### II.6. Bibliografía



## II.1. Introducción y Antecedentes

### II.1.1. Complejos dicloro amidosililciclopentadienilo

Los primeros complejos *ansa*-amidosililciclopentadienilo de escandio fueron descritos por Bercaw y colaboradores en 1990.<sup>[1]</sup> La preparación de los mismos se realizó mediante la reacción de metátesis de la sal dilitiada del derivado aminosililciclopentadieno con el haluro metálico correspondiente. Este método ha demostrado ser eficiente para la coordinación del ligando quelato  $\kappa$ -amido- $\eta^5$ -ciclopentadienilo al centro metálico.

Posteriormente, Okuda<sup>[2]</sup> y otros autores han aplicado este mismo método a la síntesis de complejos de metales del grupo 4.<sup>[3-6]</sup> Mientras que esta ruta de acceso se ha podido utilizar con éxito para sintetizar derivados de metales del grupo 4 con el ligando ciclopentadienilo sustituido por uno o varios grupos alquilo o alquenilo, la preparación de los correspondientes compuestos amidosililciclopentadienilo que tienen el anillo sin sustituir presenta una serie de inconvenientes a los que nos referimos en detalle a continuación.

#### Métodos de preparación

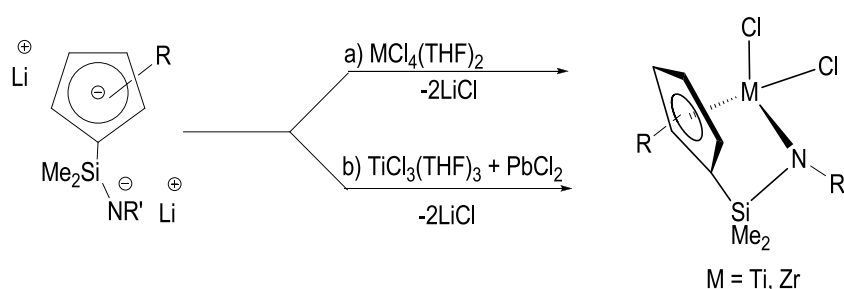
Actualmente hay distintas rutas que se pueden emplear para la introducción del ligando amidosililciclopentadienilo al entorno de coordinación de un metal del grupo 4:

##### ❖ Reacción de metátesis

Este método, que fue aplicado por primera vez por Okuda<sup>[2]</sup> para metales del grupo 4 a partir de la reacción de la sal dilitiada  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$  con  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ , conduce a la obtención del correspondiente derivado amidosililciclopentadienilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}(\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\}\text{Cl}_2]$  con un rendimiento del 35% (Esquema 2, vía a).

En el caso de derivados con sistemas ciclopentadienilo altamente sustituidos, de fórmula general  $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{NHR}')$  donde  $\text{R}' = ^t\text{Bu}$ , 1-adamantil,  $-\text{CMe}_2\text{CH}_2^t\text{Bu}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ <sup>[3, 7]</sup> la reacción de la correspondiente sal dilitiada  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{NR}')]$  con  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  y  $\text{PbCl}_2$  como agente oxidante<sup>[8]</sup> (Esquema 2, vía b) o  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  (Esquema 2, vía a) conduce a la obtención de los correspondientes derivados amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-NR}')\text{Cl}_2]$ .

La naturaleza del sustituyente del grupo amido y del centro metálico influye en los rendimientos de los productos formados. Para titanio, los procesos de reducción<sup>[9]</sup> son probablemente la causa de que la reacción de metátesis entre la sal dilitiada y el haluro metálico  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  no progrese adecuadamente,<sup>[10]</sup> pero estos son sustancialmente mejorados utilizando  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  y  $\text{PbCl}_2$ .

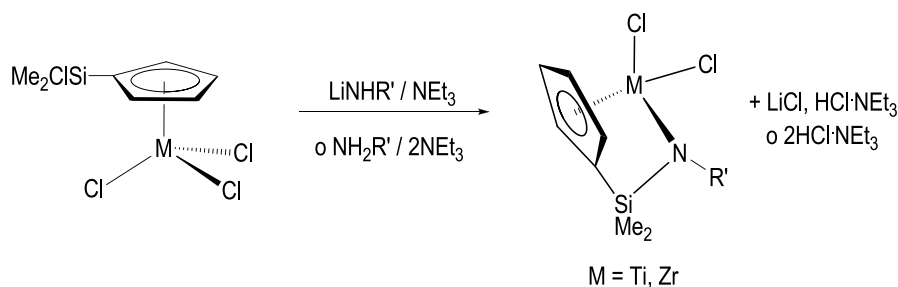


**Esquema 2.:** Reacciones de metátesis a partir de derivados litiado

Desafortunadamente, en el caso de que los anillos ciclopentadienilo no están sustituidos, estas reacciones de metátesis presentan una serie de inconvenientes, que conducen a la formación de mezclas o a muy bajos rendimientos.<sup>[11]</sup> De esta forma, la reacción entre la sal  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$  y  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  o  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  y  $\text{PbCl}_2$  conduce a la obtención del derivado  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$  (1) con rendimientos que no superan el 5%, y en el caso de circonio se obtienen mezclas de compuestos.

#### ❖ Reacción de aminolisis selectiva

Una segunda ruta que ha permitido la preparación de derivados dicloro amidosililciclopentadienilo de metales del grupo 4, y desarrollada en nuestro grupo de investigación,<sup>[12-14]</sup> consiste en la reacción de compuestos halosililciclopentadienilo del tipo  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiClMe}_2)\text{Cl}_3]$  (M = Ti, Zr, Hf) con aminas primarias o amidas de litio en presencia de  $\text{NEt}_3$ , para dar la aminolisis intramolecular de los enlaces Si-Cl o M-Cl con eliminación de HCl en forma de  $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$  (Esquema 3).



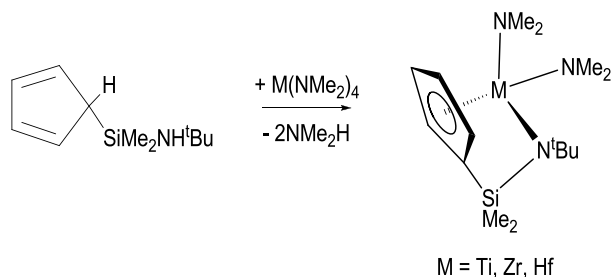
**Esquema 3.:** Reacción de aminólisis selectiva de enlaces M-Cl y Si-Cl

En el caso de la reacción del complejo de titanio  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiClMe}_2)\text{Cl}_3]$  con  $\text{LiNH}^t\text{Bu}/\text{NEt}_3$ , el proceso transcurre a través de un intermedio amido de titanio  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiClMe}_2)\text{Cl}_2(\text{NH}^t\text{Bu})]$ ,<sup>[12]</sup> que posteriormente se transforma, mediante la eliminación de  $\text{HCl}$ , en el correspondiente derivado **1**, que se obtiene con rendimientos del 50%.

La aplicación de este método a los correspondientes derivados de circonio  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiClMe}_2)\text{Cl}_3]$  presenta serias limitaciones. La amida reacciona competitivamente con el enlace Si-Cl, generando los correspondientes derivados aminosililciclopentadienilo. Estos derivados se estabilizan en presencia de  $\text{NEt}_3$ , formando un aducto del tipo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{NEt}_3)]$ , que se obtiene como producto mayoritario junto con el correspondiente derivado dicloro  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$  (**2**), que solo puede aislarse con bajos rendimientos (15%).

#### ❖ Reacción de eliminación de amina

La eliminación térmicamente inducida de amina por reacción del ligando  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu})$  con la tetraamida metálica  $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) (Esquema 4) ha demostrado ser un método muy útil para superar los problemas de bajos rendimientos con los que se obtienen los derivados amidosililciclopentadienilo de metales del grupo 4<sup>[11, 15]</sup> por cualquiera de los dos métodos descritos anteriormente.

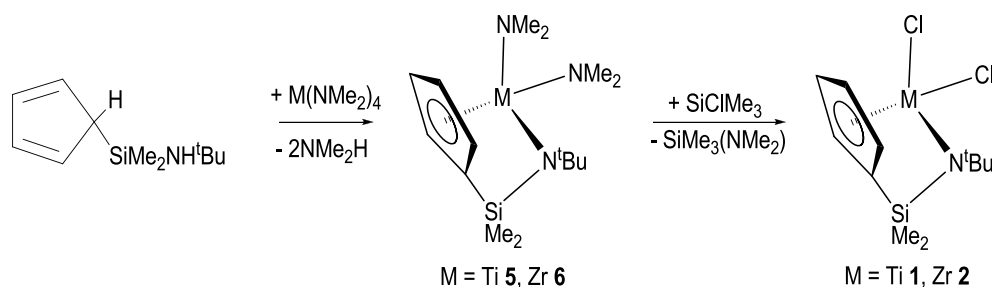


**Esquema 4.:** Reacción de eliminación de amina

Esta reacción de eliminación de amina fue utilizada por primera vez por Chandra y Lappert.<sup>[16]</sup> El método fue posteriormente adaptado por Teuben y colaboradores<sup>[17]</sup> para la síntesis de complejos amidociclopentadienilo del tipo  $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{-NCH}_3\}(\text{NMe}_2)_2]$  ( $M = \text{Zr, Hf}$ ). El número de complejos de metales del grupo 4 *ansa*-amidociclopentadienilo que son accesibles mediante esta ruta de eliminación de la amina ha sido ampliado por Herrmann y colaboradores,<sup>[18]</sup> que han preparado una serie de compuestos con anillos ciclopentadienilo o indenilo con el puente  $\text{-SiMe}_2$ , tales como  $[M(\eta^5\text{-Cp}^R\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-NR}')(\text{NR}'')_2]$  ( $M = \text{Ti, Zr; Cp}^R = \text{C}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3, \text{C}_9\text{H}_6$ ;  $R' = \text{tBu, C}_6\text{H}_5$ ;  $R'' = \text{Et, Me}$ ).

El inconveniente de este método es que requiere el tratamiento posterior de los complejos dialquilamido  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_2]$ , representados en el esquema 4, con reactivos que permitan la obtención de los correspondientes derivados dicloro, que son productos de gran utilidad a la hora de sintetizar otros derivados análogos con enlaces M-H o M-alquilo. El tratamiento de los derivados diamido con HCl o con el correspondiente clorohidrato  $\text{HCl}\cdot\text{NEt}_3$ <sup>[11, 17]</sup> da lugar a procesos secundarios no deseados como son la formación de aductos entre el centro metálico y la amina libre,<sup>[11, 19]</sup> o la ruptura del puente silil-amido. Para evitar estos procesos, la utilización de  $\text{SiClMe}_3$  como agente halogenante, resulta eficaz y permite conseguir una conversión total en condiciones de reacción suaves.<sup>[11, 15, 20-22]</sup>

Así, la reacción de la tetraamida de titanio<sup>[11]</sup> o circonio<sup>[15]</sup> con el ciclopentadieno  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu})$  permite obtener los correspondientes complejos diamido  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_2]$  ( $M = \text{Ti}$  (**5**),  $\text{Zr}$  (**6**)) con rendimientos del 87 y 84%, respectivamente. El posterior tratamiento de los mismos con  $\text{SiClMe}_3$  permite obtener los complejos dicloro  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$  **1** o  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$  **2** con rendimientos que superan el 80% (Esquema 5).



**Esquema 5.:** Preparación de los derivados dicloro

Éste fue el método empleado para la preparación de los derivados precursores de nuestros productos de partida. Conviene señalar que la pureza de los productos finales obtenidos depende



en un alto grado de la pureza de la tetraamida de circonio utilizada  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ,<sup>[22]</sup> que requiere la previa sublimación.

Es también imprescindible utilizar el compuesto aminosililciclopentadieno  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu})$  recién sintetizado para obtener rendimientos en torno al 80%. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de muestras del ligando guardadas en caja seca y a baja temperatura evoluciona con el tiempo para dar un conjunto de señales que indican la descomposición del mismo.

### Modificaciones de los complejos dicloro amidosililciclopentadienilo

Con el fin de proporcionar nuevas propiedades a los complejos amidosililciclopentadienilo y modificar tanto el comportamiento catalítico del centro metálico en los procesos de polimerización de olefinas, como las características de los polímeros obtenidos, se han realizado en los últimos años muchas variaciones estructurales, que implican la modificación del anillo ciclopentadienilo,<sup>[4, 18, 20, 23]</sup> de los grupos alquilo<sup>[5, 24]</sup> unidos al átomo de nitrógeno, así como de la cadena que liga el anillo ciclopentadienilo al grupo amido.<sup>[25, 26]</sup> También se han introducido modificaciones, cambiando el grupo amido por grupos similares que también se pueden coordinar al centro metálico.<sup>[27, 28]</sup>

Entre las variaciones realizadas en el grupo amido unido al átomo metálico, se puede destacar la introducción de grupos funcionalizados con átomos o fragmentos de capacidad dadora como  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ <sup>[5, 24]</sup> y aquellas que sustituyen incluso el grupo amido por un grupo fosfuro<sup>[27]</sup> o alcoxo.<sup>[28]</sup> El átomo de silicio que une el anillo y el grupo amido ha sido también sustituido por átomos de carbono<sup>[25]</sup> o fósforo<sup>[26]</sup> con diferentes sustituyentes.

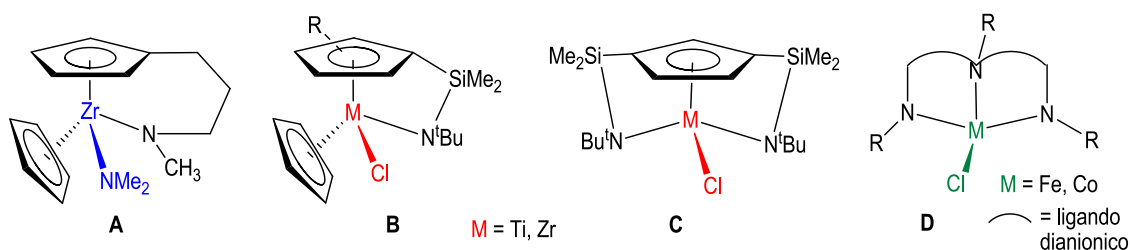
En este contexto, la introducción de grupos funcionales con capacidad coordinante en el ligando ciclopentadienilo puede aportar nuevas propiedades al complejo metálico, tales como la modificación de su reactividad, la introducción de quiralidad o cambios en la solubilidad del compuesto resultante. Esta estrategia puede contribuir también a estabilizar las especies intermedias en los procesos catalíticos, resultando útiles para su estudio mecanístico. En concreto, la introducción de sustituyentes de tipo alqueno es especialmente interesante a la hora de estudiar reacciones de transformación de olefinas, ya que permite disponer de una función olefínica cerca del entorno del centro metálico.<sup>[29, 30]</sup>

La presencia de un átomo de silicio como puente de unión entre el anillo ciclopentadienilo y la unidad olefínica tiene una serie de ventajas frente al uso de puentes de cadenas carbonadas. Por un lado, la presencia de grupos sililo en el anillo aumenta la actividad de los catalizadores resultantes, en general debido a los efectos electrónicos que parecen aumentar la acidez del

centro metálico. Por otro lado, la facilidad para modificar los sustituyentes del grupo sililo y la mayor flexibilidad que proporciona el átomo de silicio lo hace especialmente interesante a la hora de introducir nuevos grupos funcionales con capacidad coordinante en el sistema ciclopentadienilo.

### II.1.2. Complejos con un solo enlace reactivo M-X

Tal y como hemos mencionado en el capítulo I, en los últimos años se han preparado y estudiado derivados de metales de los grupos 4, 8 y 9 activos en la polimerización de olefinas con la característica común de poseer un solo enlace M-X susceptible de participar en el proceso catalítico. Algunos de ellos se esquematizan en la figura 4.



**Figura 4.:** Tipos de complejos con un solo enlace M-X

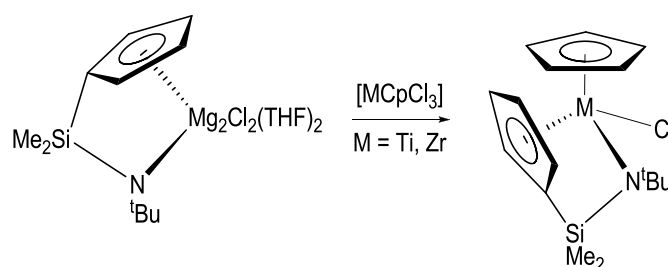
El complejo  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{-NCH}_3\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NMe}_2)]$  (Figura 4, A) fue el primer ejemplo de este tipo de especies, sintetizado por Teuben en 1993.<sup>[17]</sup> Dos años más tarde, Wilson<sup>[31]</sup> preparó los complejos con un puente silil-amido  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) (Figura 4, B) y posteriormente, Ciruelos y colaboradores y Chen aplicaron otros métodos para la síntesis de estos complejos de metales del grupo 4.<sup>[14, 32]</sup> Los derivados  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) (Figura 4, C) con dos puentes silil-amido han sido preparados por Cano y colaboradores<sup>[33]</sup> y los derivados del tipo  $[\text{MLCl}]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ ;  $\text{L} = 2,6\text{-}[\text{CMe}=\text{N}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2)]_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ) (Figura 4, D), con ligandos dianionicos bis(imino)piridil, se sintetizaron independientemente por Brookhart, Bennett y Gibson.<sup>[34]</sup>

#### Métodos de preparación

La preparación de complejos de metales del grupo 4 con un anillo ciclopentadienilo (que puede estar sustituido o no) y un sistema *ansa*-amidossililciclopentadienilo se ha descrito con los siguientes métodos de síntesis:

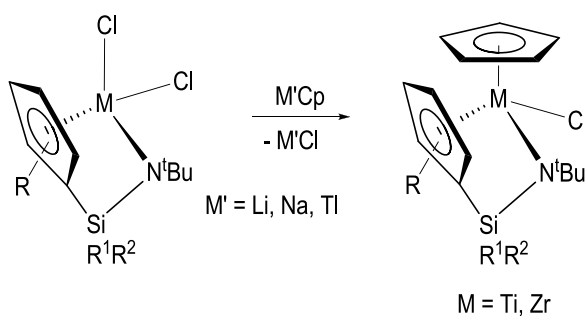
○ Reacciones de metátesis

1. Este método consiste en introducir el sistema *ansa*-amidosililciclopentadienilo en un complejo que ya tiene otro anillo ciclopentadienilo. Se basa en la reacción de sustitución entre el derivado amidosililciclopentadienilo de magnesio  $[\text{Mg}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  y el complejo monociclopentadienilo de titanio o circonio, y es una ruta eficiente para preparar estos derivados que se obtienen con rendimientos del 99% (Esquema 6).



**Esquema 6.:** Reacción de metátesis con  $[\text{MCpCl}_3]$

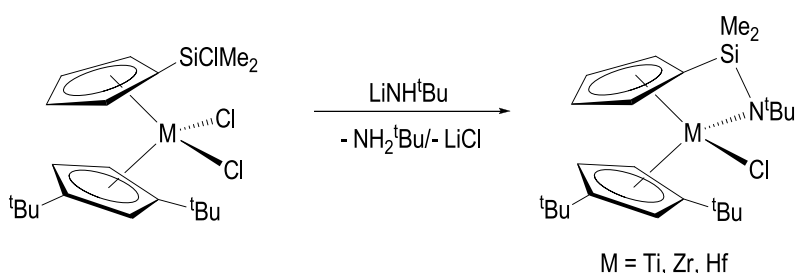
2. Una segunda ruta, consiste en la introducción de un anillo ciclopentadienilo en un complejo metálico que ya tiene coordinado el sistema *ansa*-amidosililciclopentadienilo. Se fundamenta en la reacción de metátesis del compuesto **1** con la sal  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$  que permite la obtención del derivado de titanio  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$  con rendimientos del 71%. Chen<sup>[32]</sup> ha descrito la síntesis de compuestos del tipo  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiR}^1\text{R}^2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ), utilizando la sal alcalina del anillo ciclopentadieno y el precursor metálico  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiR}^1\text{R}^2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ , obteniendo los compuestos deseados con rendimientos superiores al 80%, tal y como se describe en el esquema 7.



**Esquema 7.:** Reacción de metátesis con especies  $\text{M}'\text{Cp}$

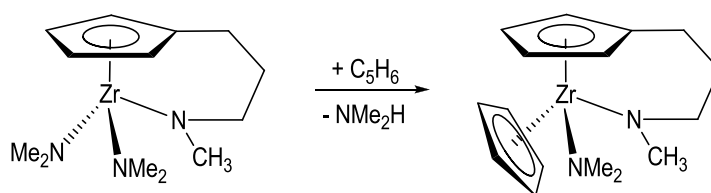
○ Reacciones de aminolisis

1. Este método ha sido empleado en nuestro grupo de investigación para la aminolisis del enlace Si-Cl presente en derivados clorosililciclopentadienilo del tipo  $[M(\eta^5-C_5H_4SiClMe_2)(\eta^5-C_5H_3-1,3^tBu_2)Cl_2]$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ). La reacción entre estos complejos dicloro metaloceno y la amida de litio  $LiNH^tBu$ , da lugar a la obtención de los derivados deseados  $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^tBu)(\eta^5-C_5H_3-1,3^tBu_2)Cl_2]$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) con rendimientos superiores al 80% tal y como se describe en el esquema 8.<sup>[14]</sup> Este método implica generar el sistema *ansa*-amidosililciclopentadienilo a partir de un ligando ciclopentadienilo sustituido previamente coordinado al centro metálico.



**Esquema 8.: Reacción de aminolisis**

2. Un segundo método es la reacción de aminolisis entre el derivado diamido  $[Zr\{\eta^5-C_5H_4(CH_2)_3-\kappa-NCH_3\}(NMe_2)_2]$  y el anillo ciclopentadieno para preparar el correspondiente complejo sin el puente silil-amido, y transcurre con un rendimiento del 46% (Esquema 9).



**Esquema 9.: Reacción de aminolisis**

## II.2. Objetivos

En base a los antecedentes comentados nuestro objetivo consistía en sintetizar nuevos complejos monocloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio con un anillo ciclopentadienilo en el que pudiésemos introducir, como sustituyentes, diferentes grupos alqueno y/o trimetilsililo de modo que nos permitiera estudiar y comparar la reactividad no solo de

diferentes cadenas olefinicas, sino de la influencia de los grupos sililo adicionales. A continuación describiremos los resultados obtenidos en este sentido.

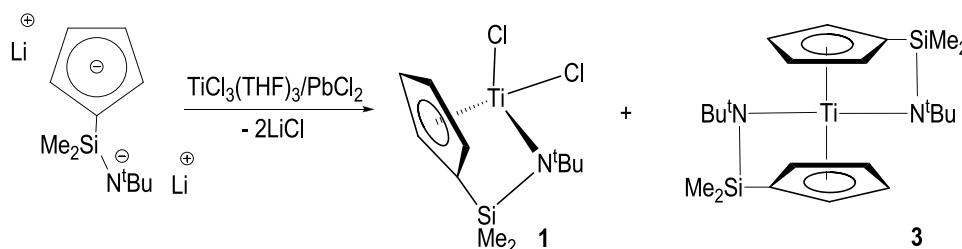
## II.3. Discusión de Resultados

### II.3.1. Preparación y caracterización de complejos cloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituídos

#### Preparación de los complejos

Como productos de partida hemos utilizado los complejos **1**, **2**, **5** y **6** previamente preparados y descritos en la bibliografía<sup>[11, 15]</sup> a través del método de la reacción de eliminación de amina. Sin embargo, también hemos intentado la síntesis de los complejos **1** y **2** de forma alternativa mediante la reacción de metátesis, aunque en este caso hemos descartado este procedimiento por los inconvenientes encontrados y comentados a continuación.

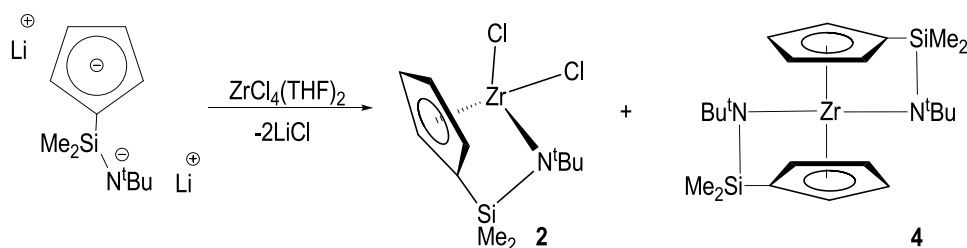
Así, la reacción de  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  con la sal  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$  y  $\text{PbCl}_2$ , en tolueno, genera una mezcla de los compuestos **1** y  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})_2]$  (**3**) en una proporción 1:1 (Esquema 10), y obtenidos junto con restos del derivado  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  sin reaccionar. El mismo derivado **3** puede obtenerse como un producto puro cuando se realiza la reacción entre  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  y  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$  en relación 1:2 a baja temperatura ( $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante una hora.



**Esquema 10.:** Reacción de metátesis con  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$

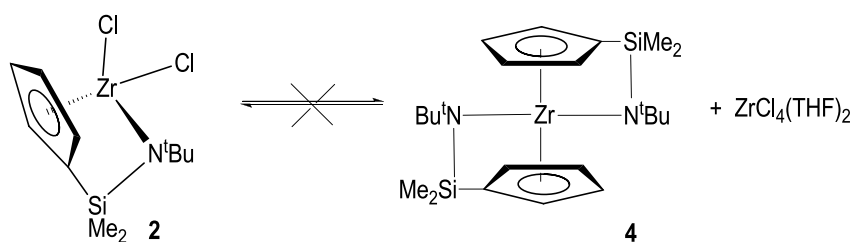
La reacción de  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  con la sal  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$ , en relación 1:1, en tolueno y a temperatura ambiente durante 4 horas, permite obtener un sólido amarillo cuyo espectro de  $^1\text{H}$ -RMN conduce a la identificación de los complejos **2** y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})_2]$  (**4**) previamente descritos en la bibliografía,<sup>[12, 35]</sup> y restos de  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  sin reaccionar. A pesar de

que los dos compuestos se pueden separar por diferencia de solubilidad, los rendimientos finales obtenidos del producto dicloro de circonio deseado, **2**, no superan el 30%.



**Esquema 11.: Reacción de metátesis con  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$**

La disminución o el aumento de los tiempos de reacción, no produce diferencia alguna en cuanto a la proporción en la que se obtienen los compuestos **2** y **4**. La reacción entre el derivado **4** y el  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  no da lugar a la formación del compuesto dicloro, **2**. Este hecho experimental conduce a proponer que ambos compuestos se forman a través de procesos competitivos que tienen lugar entre la sal dilitiada y el haluro  $\text{MCl}_4$ , y no, como cabría pensar, a partir de la reorganización de los ligandos presentes con la participación de  $\text{ZrCl}_4$  (Esquema 12).



**Esquema 12.: Reacción de reorganización**

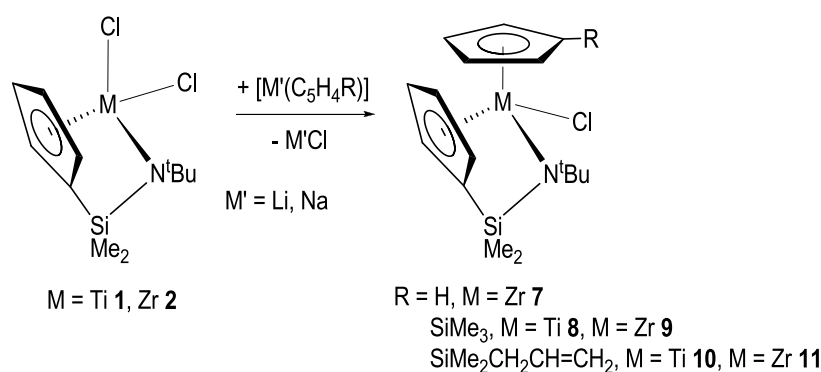
Estas reacciones nos han permitido obtener el complejo nuevo **3** y el derivado **4**, aunque no han sido utilizadas de forma sistemática para preparar los complejos **1** y **2**.

El compuesto **4** ya había sido obtenido previamente como producto único<sup>[35]</sup> mediante la reacción de  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  con la sal dilitiada  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$  en proporción 1:2. Sin embargo, la misma reacción en proporción 1:1 ha sido descrita<sup>[11]</sup> para obtener una mezcla casi equimolar del complejo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$  anteriormente descrito<sup>[36]</sup> y un derivado zirconato de litio cuya formula  $\text{Li}(\text{THF})_n\text{-}[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3]$  se establece en base a datos de RMN.

Para la preparación de los derivados monocloro amidosililciclopentadienilo ensayamos dos métodos de síntesis. A continuación resumimos los resultados obtenidos con cada uno de estos métodos de síntesis utilizados.

1) Reacción de metátesis a partir de los derivados  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$  ( $M = \text{Ti, Zr}$ )

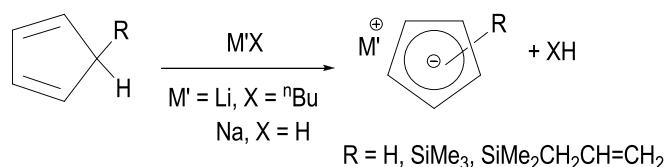
La reacción de metátesis de los compuestos dicloro **1** y **2**, con las sales  $[M'(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]$  ( $M' = \text{Li o Na, R = H; R = SiMe}_3; \text{R = SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ ) en tolueno o THF y a temperatura ambiente, permite obtener los complejos monocloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Cl}]$  ( $\text{R = H, M = Zr (7); R = SiMe}_3, \text{M = Ti (8), M = Zr (9); R = SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2, \text{M = Ti (10), M = Zr (11)}$ ) con rendimientos superiores al 74% (Esquema 13).



**Esquema 13.: Preparación de los complejos 7-11**

En todos los casos, las reacciones se realizaron en la caja seca mezclando como sólidos la sal del derivado ciclopentadieno correspondiente y el complejo dicloro **1** o **2** respectivamente, y adicionando tolueno o THF como disolvente.

Las sales metálicas de los derivados ciclopentadieno  $[M'(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]$  ( $M' = \text{Li o Na, R = H; R = SiMe}_3; \text{R = SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ ) se prepararon de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía a partir de la reacción de  $(\text{C}_5\text{H}_6) = \text{Cp}^{\text{H}}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_3)] = \text{Cp}'$  y  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)] = \text{Cp}^{\text{alil}}$  con  $\text{Li}^n\text{Bu}$  o  $\text{NaH}$ , respectivamente (Esquema 14).<sup>[37-39]</sup>

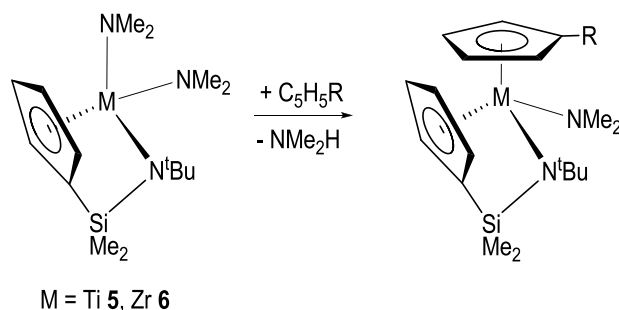


**Esquema 14.:** Preparación de las sales de los ligandos ciclopentadieno

Los derivados de titanio **8** y **10** se aíslan como aceites de color rojo-intenso y los complejos de circonio, **7**, **9** y **11** como sólidos o aceites de color amarillo o amarillo anaranjado. Los complejos **7-9** se pueden almacenar en la caja seca o bajo atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo, pero los complejos **10** y **11** se alteran con el tiempo incluso guardados en la caja seca.

- 2) Reacción de eliminación de amina a partir de los derivados  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ )

En el apartado de antecedentes presentado anteriormente hemos comentado que, de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía, el método de síntesis que permite obtener con mejores rendimientos las especies dicloro amidosililciclopentadienilo es la reacción de los correspondientes derivados bis(dimetilamido)-amidosililciclopentadienilo con un reactivo intercambiador de halógeno ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}\cdot\text{NEt}_3$ ,  $\text{SiClMe}_3\ldots$ ). Por ello, decidimos abordar la síntesis de los compuestos **7-11** a través de este proceso sintético. Para ello hemos llevado a cabo la reacción, que de una forma general se representa en el esquema 15, y que implica el tratamiento de los complejos bis(dimetilamido)-amidosililciclopentadienilo **5** y **6** con el compuesto ciclopentadieno apropiado.

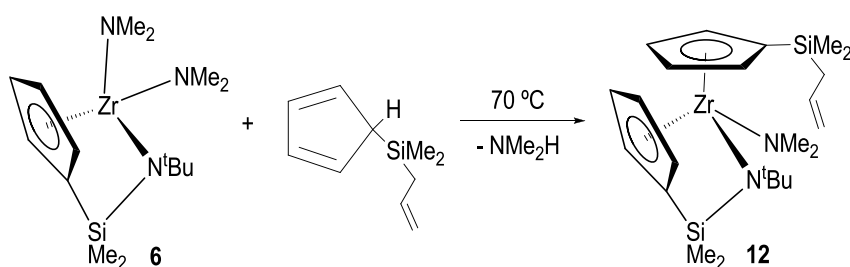


**Esquema 15.:** Reacción de eliminación de amina



De esta forma, la reacción entre el derivado diamido de titanio, **5** y el compuesto alildimetilsilil-ciclopentadieno,  $\text{Cp}^{\text{alil}}\text{H}^{[39]}$  en tolueno y a temperaturas comprendidas en un intervalo de 40-80 °C, conduce a la recuperación de los productos de partida inalterados.

El tratamiento de disoluciones de tolueno/hexano en proporción 1:1 del derivado **6** con  $\text{Cp}^{\text{alil}}\text{H}$  a 70 °C, conduce, después de tres días, a la formación de cristales amarillos, que se identifican mediante las técnicas habituales de RMN y análisis elemental como la nueva especie bis-ciclopentadienilo,  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{NMe}_2]$  (**12**), obtenida con rendimientos del 96% (Esquema 16).

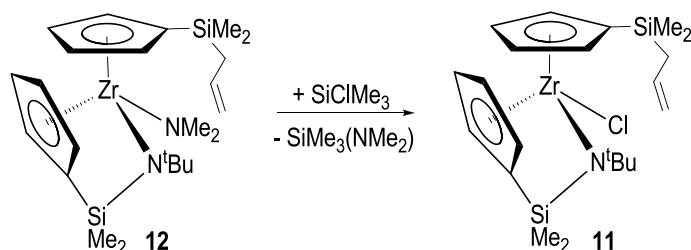


**Esquema 16.: Preparación del complejo 12**

La temperatura necesaria para que la reacción tenga lugar hace que el mismo método no pueda utilizarse en el caso del ciclopentadieno no sustituido,  $\text{Cp}^{\text{H}}$ , que se dimeriza en esas condiciones para formar la especie 4,7-metano-3a,4,7,7a-tetrahidroindeno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ). Tampoco hemos obtenido resultados positivos en las reacciones con  $\text{Cp}'$ .

Estos datos nos indican que, en nuestro caso, este método preparativo no ha resultado tan eficaz en comparación con los datos que se encuentran descritos en la bibliografía.

Una vez que hemos sintetizado el derivado **12**, su transformación en el correspondiente cloro derivado **11** transcurre con un rendimiento del 81% (Esquema 17), mediante el tratamiento con  $\text{SiClMe}_3$  a 65 °C durante una noche.



**Esquema 17.: Preparación del complejo 11**

### Caracterización estructural

Los datos de análisis elemental de los complejos **7-12** se recogen en la parte experimental de este capítulo. Dichos complejos también han sido caracterizados por espectroscopia de RMN. Además, la estructura en estado sólido del compuesto **9** se ha determinado por difracción de Rayos-X.

### Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Todos los complejos **7-12** han sido caracterizados mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN y TOCSY 1D, completadas con experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. Los datos espectroscópicos de cada uno de estos complejos se comentan a continuación y se recogen en las tablas 1-5.

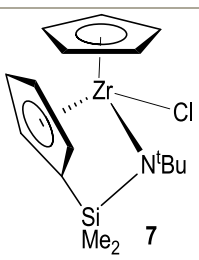
Todos los complejos **7-12** presentan un centro metálico estereogénico. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los derivados cloro de titanio y circonio **7-11** y del derivado amido **12** muestran, para el grupo amidosililciclopentadienilo, un sistema de espín ABCD asignado a los protones del anillo ciclopentadienilo, dos singletes correspondientes a cada uno de los grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio puente junto con un singlete correspondiente a los protones del grupo *terc*-butilo.

En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan, para este sistema amidosililciclopentadienilo, cuatro resonancias correspondientes a los cuatro carbonos =CH del anillo ciclopentadienilo junto con una señal que se asigna, mediante experimentos de APT, al carbono *ipso* del anillo. Los experimentos APT nos permiten distinguir entre los carbonos -CH<sub>3</sub> y -CH, que salen en fase positiva (+), y los carbonos -CH<sub>2</sub> y -C-, que salen en fase negativa (-) (ver tablas de datos de RMN).

Las dos señales que aparecen a campo más alto se asignan a los carbonos de los dos grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio puente, mientras que el grupo *terc*-butilo aparece como dos resonancias, una de ellas asignada a los tres carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de dicho grupo.

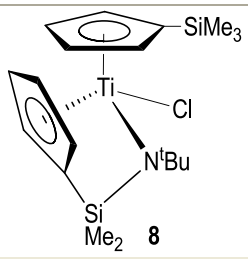
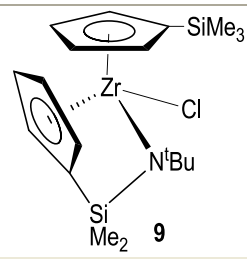
Para el complejo **7** (Tabla 1), los protones equivalentes del segundo anillo ciclopentadienilo presente se observan como un singlete en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN correlacionado con la resonancia observada a  $\delta$  112.2 en los espectros bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC.

**Tabla 1.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm) del compuesto **7**

<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>		
	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.72, 6.31, 5.91, 5.39 (m, 1H)	124.5, 119.4, 118.4, 110.2 108.1 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub></b>	5.94 (s, 5H)	112.2
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.24 (s, 9H)	58.3 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 34.9 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.52, 0.27 (s, 3H)	4.8, 1.7

Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de los complejos **8-12**, cuyos datos se recogen en las tablas 2-5, que tienen, además, un ligando ciclopentadienilo mono-sustituido por un grupo sililo, presentan cuatro multipletes correspondientes a un sistema de espín ABCD asignado a los protones de este anillo.

**Tabla 2.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y *J* en Hz) de los compuestos **8** y **9**

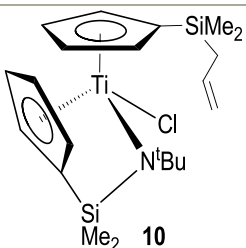
<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>				
	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.99, 6.75, 6.58, 6.45, 6.04, 5.90, 5.53, 5.34 (m, 1H)	129.4, 126.8, 126.7, 122.8, 120.7, 119.8, 112.7, 107.7 124.7, 115.3 (–, <i>ipso</i> -C)	6.73, 6.71, 6.48, 6.37, 6.13, 6.02, 5.71, 5.54 (m, 1H)	125.3, 124.6, 120.9, 120.1, 118.3, 118.2, 111.1, 109.7 122.8, 114.6 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.32 (s, 9H)	66.3 (–, NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 34.2 (+, NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	1.26 (s, 9H)	59.3 (–, NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 35.4 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.51, 0.14 (s, 3H)	6.0, 2.0	0.52, 0.29 (s, 3H)	5.7, 2.4
<b>SiMe<sub>3</sub></b>	0.26 (s, 9H)	0.81	0.27 (s, 9H)	0.85

En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN, se observan para todos ellos, cuatro señales para los carbonos secundarios del anillo ciclopentadienilo sustituido junto con una resonancia que se asigna, mediante experimentos de APT, al carbono *ipso* del anillo.

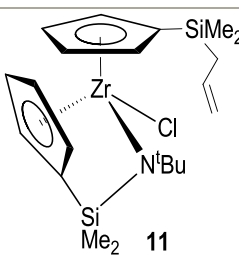
Los derivados **8** y **9** presentan, junto con este juego de señales, un singlete correspondiente a los tres grupos metilo equivalentes del sustituyente  $-\text{SiMe}_3$  que se asocia, en el espectro bidimensional de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con la resonancia observada a  $\delta$  0.81 (**8**) y 0.85 (**9**), respectivamente.

Los complejos **10** y **11** (Tablas 3 y 4) y el compuesto amido **12** (Tabla 5) con un sustituyente alildimetilsililo en el anillo ciclopentadienilo, muestran, junto con dos singletes asignados a los grupos metilo no equivalentes del  $-\text{SiMe}_2$ , el juego de señales propio del sustituyente alilo (Figura 5).

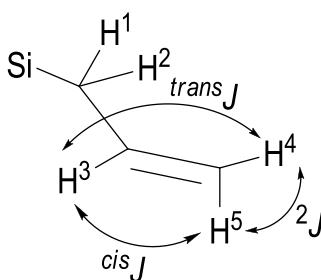
**Tabla 3.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del compuesto **10**

$\text{C}_6\text{D}_6$		
	<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b>
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.98, 6.74, 6.60, 6.43, 6.02, 5.89, 5.51, 5.30 (m, 1H)	128.6, 126.1, 125.8, 122.0, 120.5, 119.2, 112.1, 106.7 123.0, 114.6 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH=</b>	5.78 (m, 1H, $^{\text{trans}}J_{\text{HH}} = 16$ , $^{\text{cis}}J_{\text{HH}} = 11$ , $^3J_{\text{HH}} = 8$ )	135.1
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.94, 4.95 (dd, 1H, $^{\text{trans}}J_{\text{HH}} = 16$ , $^{\text{cis}}J_{\text{HH}} = 11$ , $^2J_{\text{HH}} = 4$ )	113.6
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.70 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ )	25.1
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.32 (s, 9H)	65.7 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 33.5 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.51, 0.37 (s, 3H)	5.2, 1.3
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.24, 0.13 (s, 3H)	–2.3, –2.6

**Tabla 4.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del complejo **11**

$C_6D_6$		
	<b><math>^1H</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}C</math>-RMN</b>
$C_5H_4$	6.73, 6.70, 6.48, 6.34, 6.11, 6.02, 5.69, 5.53 (m, 1H)	124.7, 123.6, 120.2, 119.3, 117.6, 117.5, 10.5, 108.8, 121.2, 113.8 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH=</b>	5.76 (m, 1H, $^{trans}J_{HH} = 16$ , $^{cis}J_{HH} = 10$ , $^3J_{HH} = 8$ )	134.9
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.95, 4.96 (dd, 1H, $^{trans}J_{HH} = 16$ , $^{cis}J_{HH} = 10$ , $^2J_{HH} = 8$ )	113.7
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.69 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8$ )	25.2
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.26 (s, 9H)	58.6 (–, $C(CH_3)_3$ ) 34.7 (+, $C(CH_3)_3$ )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.53, 0.35 (s, 3H)	4.9, 1.7
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.29, 0.27 (s, 3H)	–2.3, –2.6

El grupo alilo presenta en el espectro un multiplete a campo bajo asignado al protón olefínico -CH= ( $H^3$ , Figura 5), correlacionado en el espectro bidimensional de  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC, con la resonancia a  $\delta$  135.1 (**10**), 134.9 (**11**) y 134.8 (**12**) con desplazamientos químicos que están de acuerdo con aquellos descritos en la bibliografía para sistemas análogos.<sup>[30, 39]</sup>

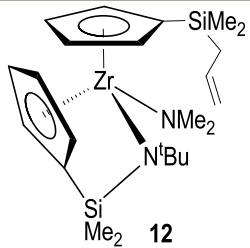


**Figura 5.:** Constantes de acoplamiento en el sistema alilo

Los protones metilénicos no equivalentes del grupo  $=CH_2$  ( $H^4$ ,  $H^5$ , Figura 5) aparecen como dos dobletes de dobletes que se asocian a la resonancia observada a  $\delta$  113.6 (**10**), 113.7 (**11**) y 113.7 (**12**) respectivamente, con desplazamientos típicos de grupos  $=CH_2$  de alquenos no coordinados. El estudio de las constantes de acoplamiento  $^3J_{HH}$  permite distinguir entre las disposiciones *cis* y *trans* de los protones olefínicos. Así, para cada uno de estos complejos el valor de la constante  $J_{H^3-H^5}$  de 11 (**10**), 10 (**11**) y 11 Hz (**12**), respectivamente, se corresponde con una disposición *cis*, mientras que el valor de la constante  $J_{H^3-H^4}$  de 16 (**10**), 16 (**11**) y 16 Hz (**12**), respectivamente, se corresponde con una disposición *trans*.

Por último, el doblete observado a campo alto para las tres especies se asigna a los protones equivalentes del grupo  $-Si-CH_2$  ( $H^1$ ,  $H^2$ , Figura 5). Este doblete tiene una constante de acoplamiento  $^3J_{HH}$  de 8 Hz (compuestos **10**, **11** y **12**) y se asocia en el espectro bidimensional de  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC con las señales que aparecen a  $\delta$  25.1 (**10**) (Tabla 3), 25.2 (**11**) (Tabla 4) y 25.6 (**12**) (Tabla 5), respectivamente.

**Tabla 5.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del compuesto **12**

<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>		
	<b><math>^1H</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}C</math>-RMN</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.54, 6.33, 6.29, 6.24, 6.20, 6.16, 6.04, 5.78 (m, 1H)	123.5, 119.6, 117.2, 115.8, 114.9, 114.0, 113.3, 111.9, 114.3, 111.3 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH=</b>	5.76 (m, 1H, $^{trans}J_{HH} = 16$ , $^{cis}J_{HH} = 11$ , $^3J_{HH} = 8$ )	134.8
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.93, 4.94 (dd, 1H, $^{trans}J_{HH} = 16$ , $^{cis}J_{HH} = 11$ , $^2J_{HH} = 5$ )	113.7
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.64 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8$ )	25.6
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.25 (s, 9H)	57.2 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 35.1 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.62, 0.46 (s, 3H)	5.8, 2.4
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.25, 0.25 (s, 3H)	–1.6, –1.9
<b>Zr-NMe<sub>2</sub></b>	2.86, 2.86 (s, 3H)	52.6, 50.4

El compuesto **12** presenta en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, un singlete adicional a  $\delta$  2.86 que corresponde a los protones del grupo dimetilamido unido al átomo de circonio. Este singlete se corresponde con dos señales en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC a  $\delta$  52.6 y 50.4, respectivamente, y que confirman la no equivalencia de los dos grupos metilo del ligando dimetilamido.

Son escasos los datos bibliográficos que existen de valores de desplazamiento químico de  $^{29}\text{Si}$ -RMN en átomos de silicio pertenecientes a compuestos organometálicos. Los experimentos de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC nos han permitido identificar los átomos de silicio presentes en estas moléculas, dándonos además la posibilidad de distinguir entre los diferentes entornos que presenta el átomo de silicio ( $-\text{SiMe}_2\text{-N}$  frente a  $-\text{SiR}_3$ ) de modo que es posible correlacionar y comparar los diferentes valores de desplazamientos químicos encontrados para ellos.

Para el compuesto **7** se observa en estos espectros una resonancia a  $\delta$   $-24.0$  para el átomo de silicio del grupo  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$  y para los compuestos **8-12** observamos dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes (Tabla 6).

**Tabla 6.:** Datos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN ( $\delta$  en ppm) de los compuestos **7-12**

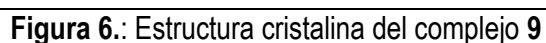
$\text{C}_6\text{D}_6$	$^{29}\text{Si}$ -RMN					
	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	-	-	-	-9.4	-7.6	-9.6
<b>SiMe<sub>3</sub></b>	-	-7.6	-7.6	-	-	-
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	-24.0	-26.0	-24.5	-26.7	-23.7	-26.1

Los derivados alildimetilsilil-ciclopentadienilo **10-12** también presentan dos resonancias en el espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN. Las señales observadas a campo más bajo ( $\delta$   $-9.4$  (**10**),  $-7.6$  (**11**) y  $-9.6$  (**12**)) se asocian, en el espectro bidimensional, con los protones asignados a los grupos  $-\text{SiMe}_2$  y  $-\text{Si-CH}_2$  a  $\delta$  0.24, 0.13 y 1.70 (**10**), 0.29, 0.27 y 1.69 (**11**) y 0.25, 0.25 y 1.64 (**12**), respectivamente, mientras que las señales aparecidas a campo más alto ( $\delta$   $-26.7$  (**10**),  $-23.7$  (**11**) y  $-26.1$  (**12**)) se correlacionan con aquellas observadas a  $\delta$  0.51, 0.37 (**10**), 0.53, 0.35 (**11**) y 0.62, 0.46 (**12**), respectivamente, para los protones del grupo  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$ .

Este hecho nos permite asignar las resonancias al átomo de silicio unido a tres carbonos alquílicos, mientras que las señales observadas a campo más alto deben corresponder al átomo de silicio unido al átomo de nitrógeno del grupo amido. Razonando exclusivamente en términos de

Partiendo de estos datos y por analogía con ellos, es posible asignar ahora las dos resonancias observadas para cada uno de los complejos restantes **8** y **9**, tal y como aparece en la tabla 6. Así, las resonancias observadas a  $\delta -7.6$  (**8**) y  $-7.6$  (**9**), se asocian en los espectros de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC a los protones del grupo  $-\text{SiMe}_3$  observados a  $\delta$  0.26 (**8**) y 0.27 (**9**), mientras que las señales aparecidas a  $\delta -26.0$  (**8**) y  $-24.5$  (**9**) se correlacionan con los protones del grupo  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$  observadas a  $\delta$  0.51 y 0.14 (**8**) y 0.52 y 0.29 (**9**), respectivamente. Estos datos de desplazamientos químicos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN están además de acuerdo con otros datos experimentales de átomos de silicio unidos a carbonos  $\text{sp}^3$ ,<sup>[40]</sup> y con los desplazamientos químicos encontrados en la bibliografía para grupos silil-amido.<sup>[41]</sup>

El enfriamiento a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  de disoluciones del complejo **9** en hexano permitió la obtención de cristales adecuados para el estudio de su estructura mediante difracción de Rayos-X (Figura 6).





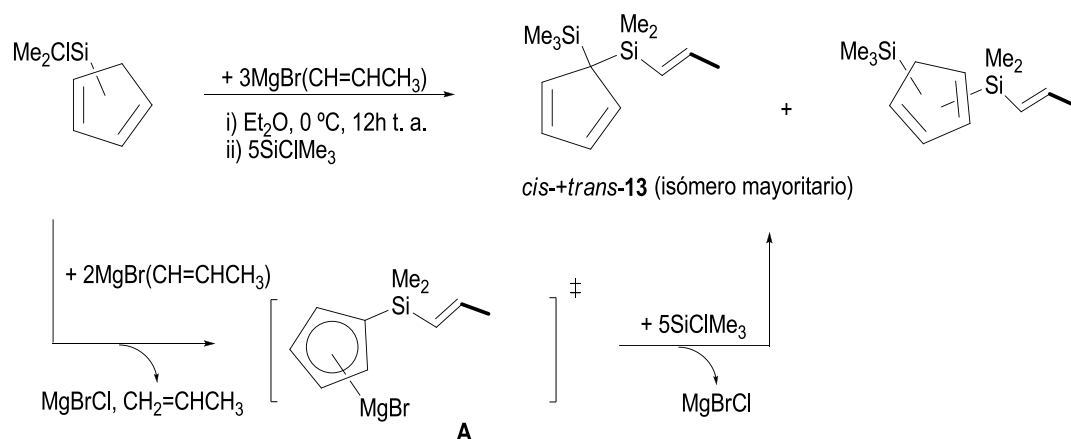
Como cabía esperar, la estructura molecular del complejo **9** muestra que el átomo de circonio se encuentra en un entorno pseudotetraédrico, definido por los átomos de cloro, nitrógeno y por los dos centroides de los anillos ciclopentadienilo. Tanto las distancias (Å): Zr-N 2.137, Si-N 1.761, Zr-Cl 2.4877, Zr-Cp' 2.262, Zr-CpSiMe<sub>2</sub>N 2.229 como los ángulos de enlace (°): N-Zr-Cp' 113.33, N-Zr-CpSiMe<sub>2</sub>N 99.90 se encuentran dentro de los valores normalmente encontrados para este tipo de sistemas amidosililciclopentadienilo.<sup>[32]</sup> Como característica importante de estos compuestos cabe destacar las distancias de enlace cortas Zr-N y Si-N. Esta situación puede explicarse a partir de la competición que existe entre los átomos de circonio y silicio para formar un enlace  $\pi$  con el par de electrones libres del nitrógeno.

### **II.3.2. Preparación y caracterización de complejos cloro amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos disilil-ciclopentadienilo**

Síntesis de los complejos disilil-ciclopentadieno como precursores de ligandos ciclopentadienilo con sustituyentes sililo

Para la preparación de ligandos sililciclopentadieno [C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(SiR<sub>3</sub>)<sub>x</sub>] se emplea, tradicionalmente, la reacción de metátesis que tiene lugar entre reactivos halo organosilanos del tipo SiCl<sub>4-y</sub>R<sub>y</sub> (y = 1, 2 o 3) con la correspondiente sal de litio, sodio, potasio o talio del anillo ciclopentadieno.<sup>[38]</sup> Sin embargo, este proceso queda limitado para la introducción de grupos silil-alquenilo porque muchos de los correspondientes halo organosilanos no son disponibles comercialmente. Un método alternativo consiste en la alquilación de los derivados halo sililciclopentadieno [C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(SiClR<sub>2</sub>)<sub>x</sub>] con derivados organolitado u organomagnesiano. Estas reacciones producen la alquilación del átomo de silicio junto con la desprotonación del ciclopentadieno para dar la correspondiente sal del anillo silil-sustituido.<sup>[42]</sup> Este método es aplicable a los anillos tetrametilciclopentadieno, pero no se conocen ejemplos de reacciones análogas con ciclopentadienos sin sustituir. Para lograr nuestro objetivo seguimos el método de alquilación y desprotonación de los derivados halo sililciclopentadieno con reactivos Grignard MgXR (R = grupo alquilo, alquenilo; X = halógeno). Estos reactivos permiten, frente a los reactivos de litio, la introducción de una mayor variedad de grupos funcionales.

La síntesis de compuestos ciclopentadieno sustituidos por dos grupos sililo de fórmula  $[C_5H_4SiMe_2(cis-+trans-CH=CHCH_3)SiMe_3]$  ha sido realizada recientemente en nuestro grupo de investigación mediante la alquilación, desprotonación y sililación del ligando  $C_5H_5(SiClMe_2)$ , según el proceso propuesto en el esquema 18.<sup>[43]</sup> El derivado clorodimetilsililciclopentadieno reacciona con un exceso del bromo magnesiano  $MgBr(cis-+trans-CH=CHCH_3)$  para generar la sal de bromomagnesio **A** (Esquema 18).

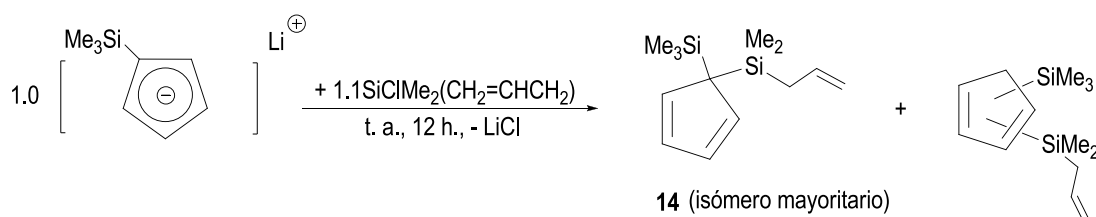


**Esquema 18.:** Preparación del derivado disilil(2-metil-1-propenil)-ciclopentadieno

El posterior tratamiento con exceso de  $SiClMe_3$ , permite obtener el ciclopentadieno disilil-sustituido, junto con  $MgBrCl$  y  $CH_2=CHCH_3$  que se eliminan por filtración y posterior evaporación, respectivamente, de la mezcla de reacción. De los datos de  $^1H$ - y  $^{13}C$ -RMN a temperatura ambiente, se deduce que el derivado  $[C_5H_4SiMe_2(cis-+trans-CH=CHCH_3)SiMe_3]$  se obtiene como una mezcla de isómeros, producto de la reorganización sigmatrópica de los sustituyentes sililo y los hidrógenos del anillo,<sup>[44]</sup> de la que el producto mayoritario es la especie 5-5-disustituida  $[C_5H_4-5-SiMe_2(cis-+trans-CH=CHCH_3)-5-SiMe_3]$  (**13**), que a su vez se encuentra en disolución como una mezcla de los isómeros *cis:trans* en proporción 1:2.

Este método abre el acceso a la introducción de otros grupos funcionales con capacidad dadora en el anillo ciclopentadienilo, a partir de la utilización del reactivo de Grignard adecuado.

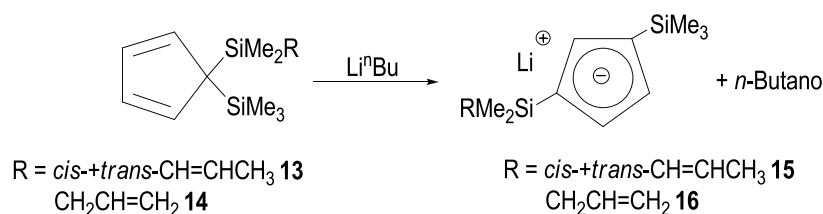
Por otro lado, el derivado disililalil-ciclopentadieno  $[C_5H_4SiMe_2(CH_2CH=CH_2)SiMe_3]$  se obtiene a través de la reacción de metátesis directa de la sal  $LiCp^+$  con el reactivo comercial alilclorodimetilsilano  $SiClMe_2(CH_2CH=CH_2)$  (Esquema 19).<sup>[43]</sup> Los datos de  $^1H$ - y  $^{13}C$ -RMN muestran de nuevo la presencia de una mezcla de varios isómeros, de la que se identifica el producto mayoritario como la especie ciclopentadieno 5-5-disustituida  $[C_5H_4-5-SiMe_2(CH_2CH=CH_2)-5-SiMe_3]$  (**14**).



**Esquema 19.:** Preparación del derivado disililalil-ciclopentadieno

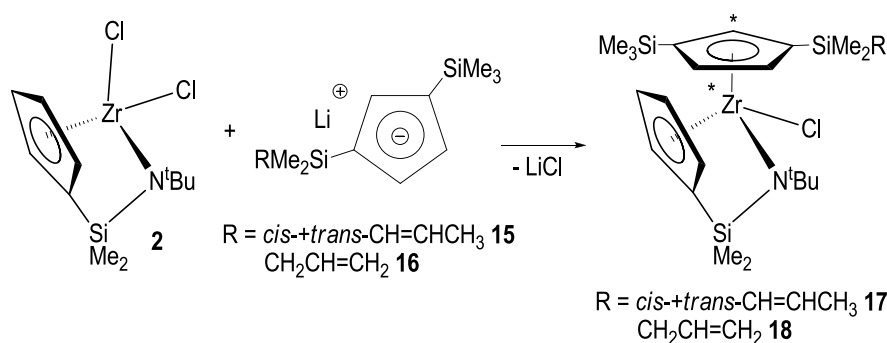
Estudio preparativo de las sales litiadas de los complejos disilil-ciclopentadieno y los correspondientes derivados amidosililciclopentadienilo de circonio

La adición de  $Li^nBu$  a una disolución del derivado ciclopentadieno **13** o **14** en dietiléter, a 0 °C, produce la desprotonación de los anillos ciclopentadieno y la formación de las correspondientes sales litiadas 1,3 di-sustituidas  $Li[C_5H_3-1-SiMe_2(cis-+trans-CH=CHCH_3)-3-SiMe_3]$  (**15**) o  $Li[C_5H_3-1-SiMe_2(CH_2CH=CH_2)-3-SiMe_3]$  (**16**), respectivamente (Esquema 20). En el transcurso de las reacciones se observa el desprendimiento de butano. La evaporación del disolvente permite aislar el complejo **15** como una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* en una proporción 1:2 y con un rendimiento del 98%. El complejo **16** se obtiene como un sólido naranja claro con un rendimiento del 80%.



**Esquema 20.:** Preparación de las sales litiadas de los derivados ciclopentadieno

La reacción de metátesis del complejo dicloro de circonio **2** con la sal de litio **15** o **16**, en proporciones molares 1:1.1, respectivamente, en tolueno, y a temperatura ambiente, conduce, al cabo de 16-18 horas a la obtención de aceites de color naranja. El estudio estructural de éstos mediante las técnicas habituales permite confirmar la formación de los correspondientes derivados de circonio,  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{cis-+trans-CH=CHCH}_3)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  (**17**) o  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  (**18**) que se aíslan con rendimientos de 91 y 94%, respectivamente (Esquema 21).

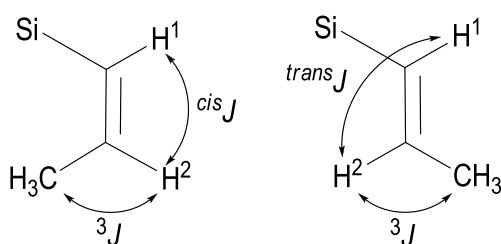


**Esquema 21.:** Preparación de los complejos **17** y **18**

### Caracterización espectroscópica

Los derivados disililciclopentadienilo, **15-18** se han caracterizado estructuralmente mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -RMN y TOCSY 1D con la ayuda de las técnicas de análisis bidimensional de HSQC y HMBC, que permite la asignación inequívoca de cada una de las señales observadas. Los datos de los análisis elementales obtenidos para los complejos **17** y **18** se recogen en la parte experimental de este capítulo.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **15** cuyos datos se recogen en la tabla 7, muestra la presencia de los dos isómeros *cis* y *trans* generados por la diferente disposición del grupo olefínico en la cadena dimetilsilil(2-metil-1-propenilo) (Figura 7).

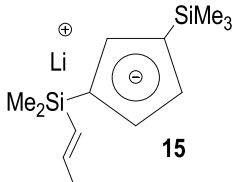


**Figura 7.:** Constantes de acoplamiento en el fragmento 2-metil-1-propenilo

Cada uno de ellos presenta un sistema de espín AA'B (como dos señales anchas) para los protones del anillo ciclopentadienilo, dos singletes asignados a los protones de los grupos -SiMe<sub>2</sub> y -SiMe<sub>3</sub>, junto con el juego de señales que corresponden al sistema 2-metil-1-propenilo.

Este juego de señales consiste en un doblete de cuartetos a campo bajo asignado al protón olefínico del grupo =CHMe (H<sup>2</sup>, Figura 7), junto con dos dobletes asignados al protón del grupo =CHSi (H<sup>1</sup>, Figura 7) y a los protones del grupo metilo -CH<sub>3</sub>. El estudio de las constantes de acoplamiento <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> de las resonancias asignadas al protón olefínico =CHSi son las que permiten distinguir entre las disposiciones *cis* y *trans* del grupo 2-metil-1-propenilo.

**Tabla 7.:** Datos de RMN (δ en ppm y *J* en Hz) para el compuesto **15**

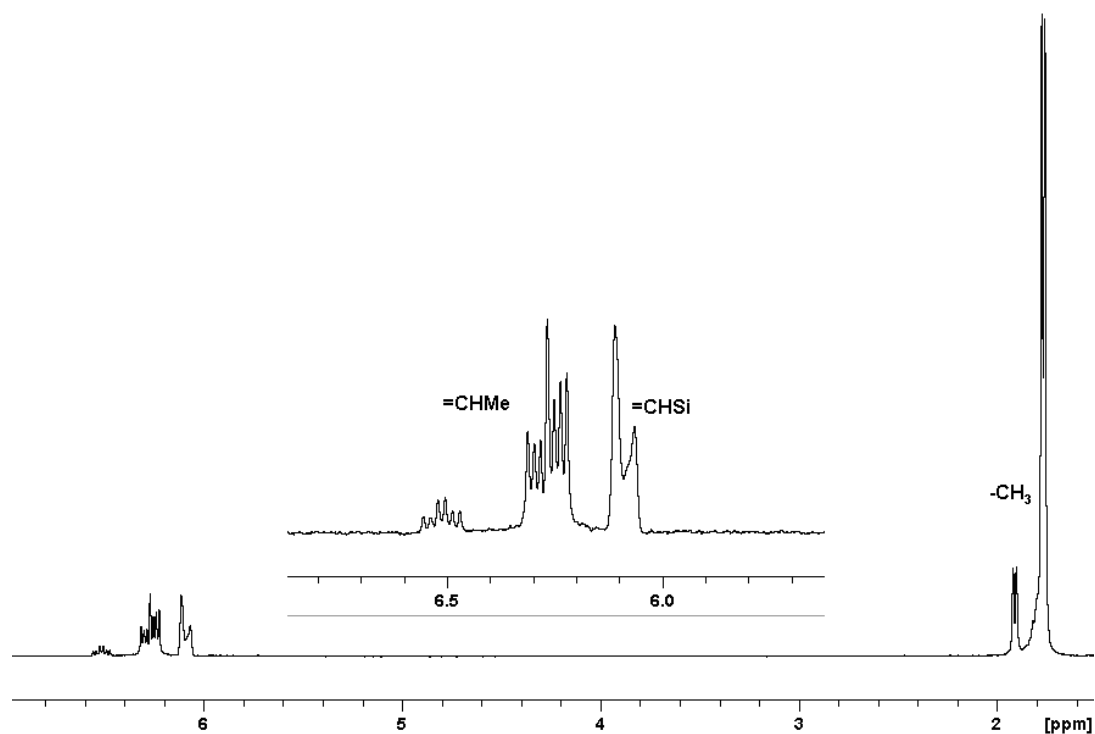
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N	 <b>15</b>			
	Isómero- <i>cis</i>		Isómero- <i>trans</i>	
	<sup>1</sup> H-RMN	<sup>13</sup> C-RMN	<sup>1</sup> H-RMN	<sup>13</sup> C-RMN
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6.87 (acha, 1H) 6.76 (ancha, 2H)	120.9, 116.3, 116.0 115.6, 114.2 (–, <i>ipso</i> -C)	6.86 (ancha, 1H) 6.74 (ancha, 2H)	120.9, 116.4, 116.0 115.6, 113.6 (–, <i>ipso</i> -C)
=CHMe	6.38 (dq, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7, <sup>trans</sup> J <sub>HH</sub> = 12)	142.2	6.17 (dq, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6, <sup>cis</sup> J <sub>HH</sub> = 20)	140.9
=CHSi	5.97 (d, 1H, <sup>trans</sup> J <sub>HH</sub> = 12)	133.7	5.96 (d, 1H, <sup>cis</sup> J <sub>HH</sub> = 20)	135.3
-CH <sub>3</sub>	1.79 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7)	20.0	1.64 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6)	23.4
SiMe <sub>3</sub>	0.30 (s, 9H)	2.2	0.30 (s, 9H)	2.2
SiMe <sub>2</sub>	0.44 (s, 6H)	2.4	0.38 (s, 6H)	0.8

Así, mientras que el doblete observado a δ 5.97 presenta valores de la constante de acoplamiento de <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz (<sup>cis</sup>J<sub>H<sup>1</sup>H<sup>2</sup></sub>), el doblete que aparece a δ 5.96 tiene constantes de acoplamiento de <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 20 Hz (<sup>trans</sup>J<sub>H<sup>1</sup>H<sup>2</sup></sub>). Estos datos están de acuerdo con los esperados para protones olefínicos de disposiciones *cis* y *trans*, respectivamente y nos permiten confirmar la diferente disposición del grupo alquenilo en los dos isómeros presentes. La diferente proporción de uno y otro, junto con los espectros bidimensionales de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC, nos ayuda, además, a la

asignación inequívoca del resto de señales procedentes de uno y otro isómero, tal y como se recoge en la tabla 7.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan, para cada uno de los isómeros *cis*-**15**, *trans*-**15**, tres señales correspondientes al anillo ciclopentadienilo junto con dos señales que se asignan, mediante experimentos de APT, a los carbonos *ipso* del anillo. Aparecen también dos resonancias correspondientes a los grupos metilo de los sustituyentes  $-\text{SiMe}_2$  y  $-\text{SiMe}_3$  y además para cada uno se observa el juego de señales propio del sistema 2-metil-1-propenilo. Este juego de señales consiste en dos resonancias a  $\delta$  133.7 (*cis*-**15**) y 135.3 (*trans*-**15**), asociadas en el espectro bidimensional de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC a los dobletes que aparecen a  $\delta$  5.97 y 5.96, respectivamente, y que se asignan al grupo  $=\text{CHSi}$ . El carbono  $\text{sp}^2$  unido al grupo metilo se observa como una señal a  $\delta$  142.2 (*cis*-**15**) y 140.9 (*trans*-**15**) que se corresponden, en estos mismos experimentos, con los dobletes de cuartetos que aparecen a  $\delta$  6.38 y 6.17, respectivamente. Las dos resonancias restantes, observadas a  $\delta$  20.0 (*cis*-**15**) y 23.4 (*trans*-**15**) se asocian en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC a los dobletes que aparecen a  $\delta$  1.79 y 1.64, respectivamente, y quedan identificadas como las debidas a los dos grupos metilo  $-\text{CH}_3$  de los isómeros.

La presencia de los dos isómeros se ha confirmado también mediante experimentos TOCSY 1D (Figura 8). Estos experimentos consisten en irradiar una señal perteneciente a una cadena carbonada (excitación selectiva de un protón) para observar las resonancias de todos los protones contenidos en la misma cadena, hasta que encuentra un heteroátomo. En este espectro se observa a campo bajo dos dobletes de cuartetos y dos dobletes, uno de ellos solapado, que se corresponden a los grupos  $=\text{CHMe}$  y  $=\text{CHSi}$ , respectivamente, de los isómeros *cis* y *trans*. Además, a campo alto se observan otros dos dobletes que se corresponden a los grupos metilo  $-\text{CH}_3$  de cada isómero.



**Figura 8.:** Espectro TOCSY 1D del derivado **15**

Los datos del espectro de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, cuyos datos se recogen en la tabla 8, muestra dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes presentes en cada uno de los isómeros a  $\delta$  -14.7, -22.9 (*cis*-**15**) y a  $\delta$  -14.7, -21.8 (*trans*-**15**), correspondientes a los grupos -SiMe<sub>3</sub> y -Si-CH=, respectivamente.

**Tabla 8.:** Datos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN ( $\delta$  en ppm) del compuesto **15**

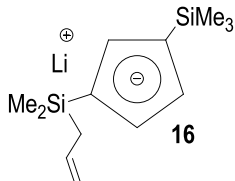
$\text{C}_6\text{D}_6$	$^{29}\text{Si}$ -RMN	
	Isómero- <i>cis</i>	Isómero- <i>trans</i>
SiMe <sub>3</sub>	-14.7	-14.7
Si-CH=	-22.9	-21.8

Estas resonancias quedan inequívocamente asignadas gracias a los experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. La señal observada a  $\delta$  -14.7 se asocia en estos espectros a los protones de los grupos -SiMe<sub>3</sub> observados a  $\delta$  0.30, mientras que las señales aparecidas a  $\delta$  -22.9 (*cis*-**15**) y -21.8 (*trans*-**15**) se correlacionan con aquellas observadas para los protones -SiMe<sub>3</sub> y -Si-CH= a  $\delta$  0.44 y 5.97 (*cis*-**15**) y 0.38 y 5.96 (*trans*-**15**), respectivamente. Mientras

que el valor de desplazamiento químico de  $^{29}\text{Si}$  debido al grupo  $-\text{SiMe}_3$  concuerda con otros datos experimentales de átomos de silicio unidos a carbono  $\text{sp}^3$ ,<sup>[40]</sup> parece lógico suponer que la influencia de un  $\text{Csp}^2$  sobre el átomo de silicio desplazará la resonancia observada para éste a campos más altos relativos a grupos  $\text{Si-Csp}^3$ , correspondientes a un mayor apantallamiento del átomo de silicio por la cercanía de la densidad electrónica propia de un doble enlace.

El estudio espectroscópico del derivado **16** (Tabla 9), permite observar de nuevo, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, un sistema de espín AA'B para los protones del anillo ciclopentadienilo junto con un juego de señales correspondientes a la cadena alílica. Este juego de señales consta de un multiplete a campo bajo para el protón olefínico  $-\text{CH}=\$ , dos dobletes correspondientes a los protones metilénicos no equivalentes del grupo  $=\text{CH}_2$ , y un doblete a campo alto asignado a los protones del grupo  $-\text{Si-CH}_2$ . Además, aparecen dos singletes que integran a 6 y 9 hidrógenos, y que corresponden a los grupos  $-\text{SiMe}_2$  y  $-\text{SiMe}_3$ , respectivamente.

**Tabla 9.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del compuesto **16**

$\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$			
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^{29}\text{Si}$ -RMN
$\text{C}_5\text{H}_3$	6.86 (ancha, 1H) 6.75 (ancha, 2H)	120.8, 116.0, 115.9 115.2, 113.0 (–, <i>ipso</i> -C)	
$-\text{CH}=\$	6.05 (m, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ , $^{cis}J_{\text{HH}} = 10$ , $^{trans}J_{\text{HH}} = 17$ )	138.2	
$=\text{CH}_2$	4.94, 4.86 (d, cada 1H, $^{trans}J_{\text{HH}} = 17$ , $^{cis}J_{\text{HH}} = 11$ )	112.4	
$\text{Si-CH}_2$	1.84 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ )	27.4	–12.4
$\text{SiMe}_3$	0.33 (s, 9H)	2.1	–13.1
$\text{SiMe}_2$	0.32 (s, 6H)	–0.3	

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan tres señales correspondientes al anillo ciclopentadienilo a  $\delta$  120.8, 116.0 y 115.9 junto con dos señales que se asignan, mediante experimentos de APT, a los carbonos *ipso* del anillo, más el juego de señales para el sistema alilo. Para este grupo alílico se observan tres resonancias a  $\delta$  138.2, 112.4 y 27.4, asociadas en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC a los protones de los grupos  $-\text{CH}=\$ ,  $=\text{CH}_2$  y  $-\text{Si-CH}_2$ , respectivamente.



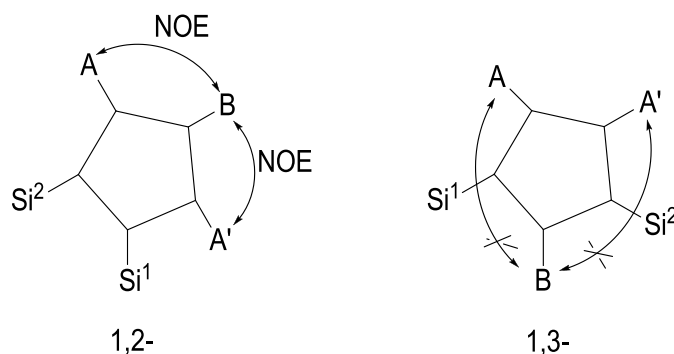
Los átomos de carbono de los grupos metilo de los sustituyentes  $-\text{SiMe}_2$  y  $-\text{SiMe}_3$  se observan como dos señales a campo alto a  $\delta$  2.1 y  $-0.3$ , respectivamente.

El espectro de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC muestra dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes a  $\delta$   $-12.4$  y  $-13.1$ , asignados a los grupos  $-\text{Si-CH}_2$  y  $-\text{SiMe}_3$ . La relación de estos desplazamientos con las señales a  $\delta$  1.84, 0.32 y 0.33, respectivamente, permite confirmar la asignación realizada para cada una de ellas. Los desplazamientos químicos observados para estos átomos de silicio concuerdan bien con grupos  $\text{Si-Csp}^3$ .

A pesar de que la disposición 1,3- de los sustituyentes sililo es la más favorable en aquellos sistemas ciclopentadienilo di-sustituídos donde el anillo tiene libre rotación alrededor del enlace M-centroide del anillo, la determinación de cuál de las dos posibles disposiciones, 1,2- o 1,3-, de los sustituyentes sililo adoptan los derivados **15** y **16** no es inmediata y ha requerido un estudio espectroscópico detallado. Se ha propuesto que la constante de acoplamiento encontrada para los protones del sistema de espín AA'B del anillo ciclopentadienilo puede ser utilizada para distinguir entre una disposición 1,2 ( $J_{AB} \approx J_{A'B} \geq 2.0\text{-}3.0\text{ Hz}$ ) y 1,3 ( $J_{AB} \approx J_{A'B} \leq 2.0\text{ Hz}$ ) de los fragmentos sililo unidos al anillo ciclopentadienilo.<sup>[45]</sup>

Para el derivado **15**, el solapamiento de las resonancias debidas a los protones del anillo ciclopentadienilo de los dos isómeros *cis* y *trans* produce señales anchas en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN que no permiten el cálculo de las correspondientes constantes de acoplamiento. En el compuesto **16**, los datos de las constantes de acoplamiento  $J_{\text{HH}}$  encontrados para los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo ( $\delta$  6.87, 1H, dd,  $J_{\text{HH}} = 1.6\text{ Hz}$  y  $\delta$  6.75, 2H, solapados) son consistentes con una disposición 1,3- de los dos sustituyentes sililo.

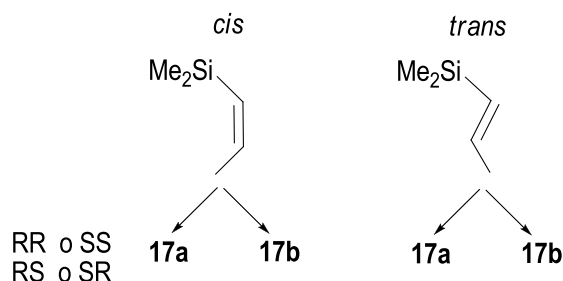
La confirmación definitiva de esta disposición 1,3- para ambos derivados se obtiene de los experimentos de NOESY 2D (Figura 9).



**Figura 9.:** Contactos NOE en las disposiciones 1,2- y 1,3-

Para ambos derivados, los espectros bidimensionales no muestran contactos NOESY entre las resonancias asignadas a los hidrógenos AA' y B del sistema AA'B tal y como se esperaría de una disposición 1,3- de los sustituyentes sililo. Si se observa en cambio correlación entre los grupos alquilo unidos al átomo de silicio y cada uno de los protones del anillo.

En cuanto a los derivados amidosililciclopentadienilo de circonio con los ligandos disililciclopentadienilo, **17** y **18**, en todas ellas, la presencia de un centro estereogénico en el átomo de circonio y de las caras enantiotópicas generadas por el anillo con dos sustituyentes sililo diferentes, produce la posible formación de dos pares de enantiómeros diferentes, RR, SS y RS, SR (Figura 10).



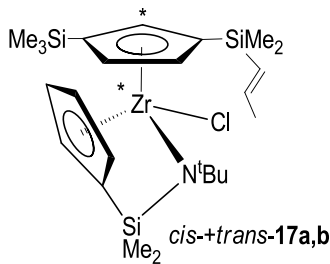
**Figura 10.:** Enantiómeros presentes en cada isómero *cis* y *trans*

Los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN de estos nuevos complejos confirman la no estereoselectividad de la reacción de síntesis, con la correspondiente formación, en el caso del derivado **17** de dos diastereómeros, distinguibles por RMN, para cada disposición *cis* (*cis*-**17a**, *cis*-**17b**) y *trans* (*trans*-**17a**, *trans*-**17b**) del sistema 2-metil-1-propenilo del anillo ciclopentadienilo presente. El estudio espectroscópico del derivado **18** permite así mismo identificar dos diastereómeros diferentes, **18a**, **18b** en una proporción 1:1. Tanto en el compuesto **17** como en el derivado **18**, no ha sido posible separar por diferente solubilidad ninguno de los diastereómeros presentes en disolución. Sin embargo, un estudio minucioso de los datos espectroscópicos permite la asignación inequívoca de las señales debidas a cada uno de ellos.

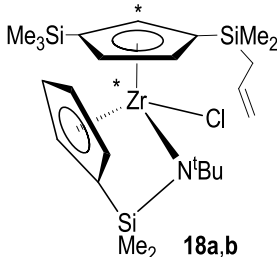
Mientras que en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de los derivados **17** y **18** algunas de las señales correspondientes a cada uno de los estereoisómeros presentes en disolución quedan solapadas, los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y TOCSY 1D confirman la presencia de cuatro y dos isómeros, respectivamente.

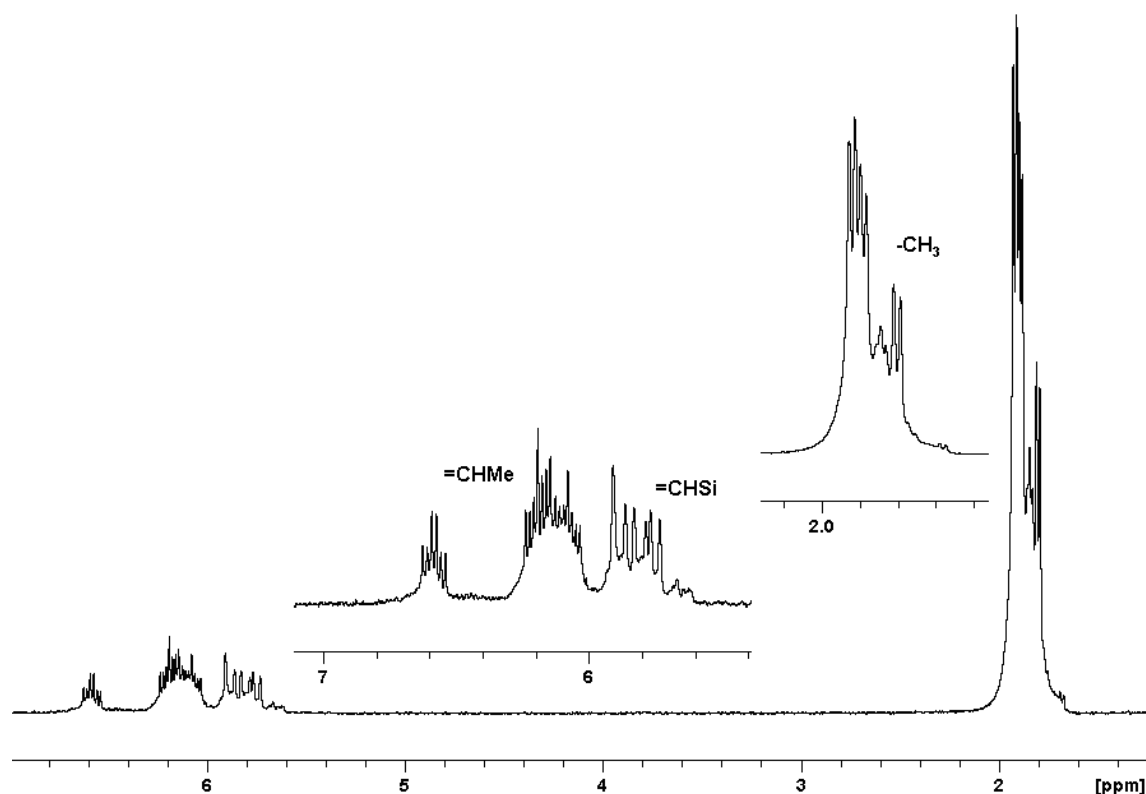
Cada uno de los diastereómeros de los derivados **17** (Tabla 10) y **18** (Tabla 11), presenta, en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN un juego de señales comunes, que consiste en un sistema de espín ABCD y un sistema de espín AA'B, asignados a los protones de los anillos amidosililciclopentadienilo y disilil-ciclopentadienilo, respectivamente, junto con singletes que corresponden a los protones de los grupos metilo presentes en los sustituyentes amidodimetilsililo, dimetilsililo, trimetilsililo y *terc*-butilamido.

**Tabla 10.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el compuesto **17**

			
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^{29}\text{Si}$ -RMN
$\text{C}_5\text{H}_4+\text{C}_5\text{H}_3$	7.24-7.21, 6.70-6.51, 6.30-6.20, 5.88-5.80 (m, 28H)	128.5-118.6, 117.2-116.6, 109.7-109.3 129.4-129.2, 118.5-117.6, 112.6-112.5 (-, <i>ipso</i> -C)	
=CHMe	6.49 (m, 2H, <i>cis</i> -a,b) 5.99 (m, 2H, <i>trans</i> -a,b)	145.5, 144.8, 143.8, 143.2	
=CHSi	5.74, 5.66 (dq, 1H, $^{trans}J_{\text{HH}} = 18$ , $^4J_{\text{HH}} = 2$ , <i>trans</i> -a,b) 5.72, 5.60 (dq, 1H, $^{cis}J_{\text{HH}} = 14$ , $^4J_{\text{HH}} = 1$ , <i>cis</i> -a,b)	131.2, 130.8, 129.7, 129.5	-15.8, -16.1
-CH <sub>3</sub>	1.89, 1.86 (dd, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 2$ , $^3J_{\text{HH}} = 6$ , <i>trans</i> -a,b) 1.77, 1.65 (dd, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 1$ , $^3J_{\text{HH}} = 7$ , <i>cis</i> -a,b)	23.0, 22.9, 19.4, 18.8	
NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.32 (s <sub>a</sub> , 36H)	59.5 (-, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 35.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
SiMe <sub>2</sub> +SiMe <sub>3</sub>	0.55-0.23 (s, 84H)	4.8-4.6, 2.3-2, 0.9-0.5, -0.6--1.3	-24.7, -24.9 + -7.6, -7.8

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan para cada uno de los diastereómeros de los derivados **17** y **18** siete señales correspondientes a los carbonos de los anillos amidosililciclopentadienilo y disililciclopentadienilo, respectivamente, junto con tres señales que se asignan, mediante experimentos de APT, a los carbonos *ipso* de los anillos. Las señales que aparecen a campo alto se asignan a los carbonos de los grupos metilo no equivalentes unidos a los átomos de silicio de los sustituyentes -SiMe<sub>2</sub>-N, -SiMe<sub>2</sub> y -SiMe<sub>3</sub> mientras que el grupo *terc*-butilo aparece como dos

CDCl <sub>3</sub>			
	<sup>1</sup> H-RMN	<sup>13</sup> C-RMN	<sup>29</sup> Si-RMN
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	7.23, 6.69, 6.60, 6.60, 6.51, 6.29, 5.82 (m, 14H)	128.2-127.7, 124.5-118.8, 117.0, 116.9, 109.4, 109.3 129.5, 127.4, 118.5, 116.4, 112.7, 112.6 (–, <i>ipso</i> -C)	
-CH=	5.66 (m, 2H)	135.2, 134.4	
=CH <sub>2</sub>	4.82 (d, 1H, <sup>cis</sup> J <sub>HH</sub> = 10) 4.81 (d, 1H, <sup>cis</sup> J <sub>HH</sub> = 11) 4.77 (d, 1H, <sup>trans</sup> J <sub>HH</sub> = 18) 4.75 (d, 1H, <sup>trans</sup> J <sub>HH</sub> = 17)	114.1, 113.5	
Si-CH <sub>2</sub>	1.66 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8) 1.61 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8)	25.9, 25.4	–7.8
NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.31 (s <sub>a</sub> , 18H)	59.5 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 35.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
SiMe <sub>2</sub> +SiMe <sub>3</sub>	0.54-0.22 (s, 42H)	4.8-2.3, 0.8, 0.5, –1.5–2.6	–24.7 + –7.4



**Figura 11.:** Espectro TOCSY 1D del complejo **17**

El sistema alquénico de los isómeros *cis*-**17a** y *cis*-**17b** consiste para cada uno de los diastereómeros en dos multipletes a campo bajo asignado a los protones olefínicos de los grupos =CHMe y asociados a las resonancias a  $\delta$  145.5 y 144.8 en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC. Los protones de los dos grupos =CHSi se observan como dos dobletes de cuartetos, con constantes de acoplamiento que concuerdan bien para una disposición *cis* de los hidrógenos olefínicos ( $\delta$  5.72 y 5.60) y que se correlacionan con las resonancias a  $\delta$  131.2 y 130.8. Además, aparecen otros dos dobletes correspondientes a los protones de los dos grupos metilo -CH<sub>3</sub> y asociados a las resonancias a  $\delta$  19.4 y 18.8 en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC.

El mismo sistema para los isómeros *trans*-**17a** y *trans*-**17b** consiste en dos multipletes a campo bajo asignado a los protones de los grupos =CHMe que se asocian en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC a las resonancias a  $\delta$  143.8 y 143.2. Los protones de los dos grupos =CHSi se observan como dos dobletes de cuartetos, con constantes de acoplamiento que están de acuerdo para una disposición *trans* de los hidrógenos olefínicos ( $\delta$  5.74 y 5.66) y que se correlacionan con las resonancias a  $\delta$  129.7 y 129.5. Además, aparecen otros dos dobletes correspondientes a los protones de los dos grupos metilo -CH<sub>3</sub> y asociados a  $\delta$  23.0 y 22.9 en los espectros bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC.

Para los sistemas alilo presentes en los dos diastereómeros del complejo **18** (Tabla 11), se observan dos multipletes asignados a los dos protones olefínicos  $\text{-CH=}$ , correlacionados con las resonancias a  $\delta$  135.2 y 134.4 en el espectro bidimensional de HSQC. Los cuatro dobletes correspondientes a los protones metilénicos no equivalentes de los dos grupos  $\text{=CH}_2$ , con constantes de acoplamiento debidas a las disposiciones *cis* y *trans*, se asocian a las resonancias a  $\delta$  114.1 y 113.5 en el espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC. Además, se observan dos dobletes a campo alto para los protones de los dos grupos  $\text{-Si-CH}_2$  asociados en estos espectros a  $\delta$  25.9 y 25.4, respectivamente.

En el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, se observa para el derivado **17** seis resonancias para los tres átomos de silicio no equivalentes de cada diastereómero *cis*-**17a,b** y *trans*-**17a,b**, que pueden asignarse mediante la relación observada con las señales en el  $^1\text{H}$ -RMN según la siguiente secuencia:  $\delta$  -7.6 y -7.8 ( $\text{-SiMe}_3$ , *cis*-**17a,b** y *trans*-**17a,b**), -15.8 y -16.1 ( $\text{-Si-CH=}$ , *cis*-**17a,b** y *trans*-**17a,b**) y -24.7 y -24.9 ( $\text{-SiMe}_2\text{-N}$ , *cis*-**17a,b** y *trans*-**17a,b**) (Tabla 10).

Algo similar ocurre en el espectro de la especie **18**, en la que se observan tres resonancias para los seis átomos de silicio presentes a  $\delta$  -7.4, -7.8 y -24.7, asignadas a los grupos  $\text{-SiMe}_3$  (**18a**, **18b**),  $\text{-Si-CH}_2$  (**18a**, **18b**) y  $\text{-SiMe}_2\text{-N}$  (**18a**, **18b**), respectivamente (Tabla 11).

## II.4. Conclusiones

1. Se han preparado los nuevos complejos quirales cloro *ansa*-amidosililciclopentadienilo con ligandos monosilil-ciclopentadienilo de titanio y circonio **7-11**, y disilil-ciclopentadienilo de circonio **17** y **18** por reacciones de metátesis de las correspondientes sales litiadas de los ligandos monosilil-ciclopentadieno y disilil-ciclopentadieno con los derivados dicloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio. Estos derivados son los productos de partida para la síntesis de los compuestos hidruro y alquilo que describimos en los siguientes capítulos.
2. Los complejos **17** y **18** representan los primeros derivados ciclopentadienilo de metales del grupo 4 donde existe un anillo sustituido por dos grupos sililo con distintos sustituyentes alquilo  $\text{-SiR}_3$  y  $\text{-SiR}_2\text{R}'$ . La introducción en los mismos de cadenas olefínicas diferentes (alilo y 2-metil-1-propenilo) va a resultar de gran utilidad a la hora de estudiar los mecanismos de diferentes procesos de transformación de grupos alqueno catalizados por metales del grupo 4.

3. La coordinación a centros metálicos de titanio y circonio de estos sistemas ciclopentadienilo con diferentes sustituyentes ha llevado a la obtención de mezclas de diferentes especies diastereómeras, confirmando que las reacciones de metátesis que conducen a estos derivados transcurren sin estereoselectividad.
4. Se ha abordado la caracterización estructural de los complejos metálicos sintetizados para su preparación mediante la aplicación de las técnicas habituales de estudio de la estructura molecular en estado sólido y en disolución.
5. La presencia de centros estereogénicos en los derivados metálicos nos ha conducido a la aplicación de diferentes técnicas de análisis espectroscópicas de RMN, que nos han permitido identificar inequívocamente las especies diastereómeras presentes en disolución.

## II.5. Parte Experimental

Las referencias de la síntesis de los compuestos **1**, **2**, **5**, **6**, **13** y **14** descritos anteriormente en la bibliografía, y que se utilizan en este capítulo como productos de partida, se recogen al final de la tesis en la parte de Condiciones Generales de Trabajo.

### Descripción de las preparaciones

#### Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-k-N}^t\text{Bu})_2]$ (**3**)

Sobre una disolución de  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  (0.23 g, 0.69 mmol) en tolueno (5 ml) se añade una disolución de  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$  (0.38 g, 1.37 mmol) en tolueno a  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , y la mezcla se mantiene bajo agitación durante una hora. Pasado este tiempo, se evapora el tolueno, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de  $\text{LiCl}$  de la disolución marrón obtenida. Esta disolución se evapora a vacío, obteniéndose un sólido marrón que se identifica como el derivado **3**.

El complejo **3** se ha caracterizado mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN y por comparación con los datos obtenidos para el derivado **4**, descrito anteriormente,<sup>[35]</sup> para el que se propone una estructura análoga.

$^1\text{H}$ -RMN (plus HSQC GP, 400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.84, 6.58, 6.04, 5.80 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.22 (s, 9H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.45, 0.42 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2\text{-N}$ ).

**Síntesis de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})_2]$  (4)**

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **3**, y partiendo de  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  (0.18 g, 0.48 mmol) y  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$  (0.1 g, 0.48 mmol) en tolueno, a temperatura ambiente, durante 12 horas, se obtiene un sólido amarillo que se identifica como la mezcla de los complejos **2** y **4**. Posteriormente se evapora el tolueno y se añade hexano (2 x 3 mL) para separar el compuesto **4** (soluble en hexano) (0.1 g, 0.30 mmol, 65% rendimiento) y el derivado **2** (insoluble en hexano).

El complejo **4** ha sido caracterizado por comparación de nuestros datos de espectroscopia de RMN con aquellos ya descritos para este compuesto.<sup>[35]</sup>

$^1\text{H}$ -RMN (plus HSQC GP, 400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.56, 6.40, 5.89, 5.56 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.25 (s, 9H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.56, 0.41 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2\text{-N}$ ).  $^{13}\text{C}$ -RMN APT (plus HSQC GP, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  117.8, 116.8, 115.5, 113.7 (+,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 112.3 (–, *ipso*-C), 56.5 (–,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.1 (+,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.0, 3.0 (+,  $\text{SiMe}_2\text{-N}$ ).  $^{29}\text{Si}$ -RMN (plus HMBC, 79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  –26.8 (*Si*-N).

$^1\text{H}$ -RMN (plus HSQC GP, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.60, 6.50, 6.33, 5.79 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.22 (s, 9H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.43, 0.34 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2\text{-N}$ ).

**Síntesis de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$  (7)**

En la caja seca, se mezclan en un vial y como sólidos, el derivado **2** (0.25 g, 0.7 mmol) y  $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)]$  (0.13 g, 1.1 mmol). Sobre ellos se añade tolueno (5 ml) a temperatura ambiente, y la mezcla se deja evolucionar bajo agitación durante 12 horas. Pasado este tiempo, se evapora el tolueno, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de NaCl de la disolución amarilla obtenida. Ésta se evapora a vacío, obteniéndose un sólido amarillo que se identifica como el complejo **7** (0.2 g, 0.52 mmol, 74% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ZrSiNCl}$ : C, 49.90; H, 6.28; N, 3.64. Obtenido: C, 50.12; H, 5.86; N, 3.88.

**Síntesis de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}]$  (8)**

En la caja seca, se mezclan en un vial y, como sólidos el derivado **1** (0.3 g, 0.96 mmol) y  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)]$  (0.15 g, 1.1 mmol). Sobre ellos, se añade THF (5 ml) a temperatura ambiente, y la mezcla se deja bajo agitación durante 12 horas. Pasadas estas horas, se evapora el THF, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de LiCl de la disolución



roja obtenida. La evaporación a vacío de esta disolución permite obtener un aceite rojo oscuro que se identifica como el compuesto **8** (0.34 g, 0.82 mmol, 85% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{19}H_{32}TiSi_2NCl$ : C, 55.13; H, 7.79; N, 3.38. Obtenido: C, 55.35; H, 7.76; N, 2.93.

### Síntesis de $[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl]$ (**9**)

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **8**, y partiendo del derivado **2** (0.13 g, 0.36 mmol) y  $[Li(C_5H_4SiMe_3)]$  (0.06 g, 0.4 mmol) se obtiene un sólido amarillo cristalino que se identifica como el complejo **9** (0.15 g, 0.33 mmol, 94% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{19}H_{32}ZrSi_2NCl$ : C, 49.89; H, 7.06; N, 3.06. Obtenido: C, 49.62; H, 7.10; N, 2.78.

### Síntesis de $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(\eta^5-C_5H_4SiMe_2CH_2CH=CH_2)Cl]$ (**10**)

En la caja seca, se mezclan en un vial y, como sólidos el derivado **1** (0.15 g, 0.48 mmol) y  $[Li(C_5H_4SiMe_2CH_2CH=CH_2)]$  (0.1 g, 0.58 mmol). Sobre ellos, se añade tolueno (5 ml) a temperatura ambiente, y la mezcla se deja evolucionar bajo agitación durante 12 horas. Pasado este tiempo, se evapora el tolueno, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de LiCl de la disolución roja. Esta se evapora a vacío, obteniéndose un aceite rojo oscuro intenso que se identifica como el derivado **10** (0.20 g, 0.45 mmol, 96% rendimiento). Es necesaria la previa recristalización del producto en hexano para obtener los datos de análisis correctos.

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{21}H_{34}TiClNSi_2$ : C, 57.32; H, 7.79; N, 3.18. Obtenido: C, 57.38; H, 7.72; N, 3.32.

### Síntesis de $[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(\eta^5-C_5H_4SiMe_2CH_2CH=CH_2)Cl]$ (**11**)

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **10**, y partiendo del derivado **2** (0.14 g, 0.39 mmol) y  $[Li(C_5H_4SiMe_2CH_2CH=CH_2)]$  (0.08 g, 0.47 mmol) se obtiene un aceite amarillo anaranjado que se identifica como el complejo **11** (0.17 g, 0.36 mmol, 95% rendimiento). Es necesaria la previa recristalización del producto en hexano para obtener los datos de análisis correctos.

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{21}H_{34}ZrClNSi_2$ : C, 52.27; H, 7.11; N, 2.9. Obtenido: C, 52.17; H, 7.22; N, 3.40.

Método 2): Obtención de **11** a partir de **12**.

#### Síntesis de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{NMe}_2]$ (**12**)

Sobre una disolución del derivado **6** (0.23 g, 0.63 mmol) en tolueno/hexano 1:1 (5 ml) se añade  $[\text{C}_5\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]$  (0.13 g, 0.82 mmol) a temperatura ambiente, y la mezcla se deja evolucionar durante 2-3 días a 70 °C. Pasado este tiempo, se evapora el disolvente, obteniéndose un sólido aceitoso amarillo que se identifica como el compuesto **12** (0.3 g, 0.61 mmol, 96% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{ZrN}_2\text{Si}_2$ : C, 56.14; H, 8.21; N, 5.69. Obtenido: C, 56.16; H, 8.16; N, 5.41.

#### Síntesis de $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{cis-+trans-CH=CHCH}_3)\text{-3-SiMe}_3]$ (**15**)

Sobre una disolución del derivado **13** (0.6 g, 2.5 mmol) en dietiléter (5 ml), se adiciona a 0 °C, y gota a gota una disolución de  $\text{Li}^n\text{Bu}$  1.6M hexano (1.9 mL, 3 mmol), observándose en poco tiempo el desprendimiento de butano y la inmediata formación de un sólido blanco. La mezcla se deja que alcance temperatura ambiente y se mantiene con agitación durante 16 horas. Pasado este tiempo, se deja decantar la sal de litio y la disolución sobrenadante se elimina por filtración. El residuo sólido de color amarillo así obtenido se lava con hexano (2 x 3 mL) y se seca a vacío para dar una espuma amarilla que se identifica por espectroscopia de RMN como el derivado **15**, que se obtiene como una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* en proporción 1:2 (0.6 g, 2.5 mmol, 98% rendimiento).

#### Síntesis de $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{-3-SiMe}_3]$ (**16**)

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **15**, y partiendo del derivado **14** (2.2 g, 9.3 mmol) y  $\text{Li}^n\text{Bu}$  1.6M hexano (7 mL, 11.1 mmol) se obtiene un sólido naranja claro que se identifica por espectroscopia de RMN como el complejo **16** (1.8 g, 7.4 mmol, 80% rendimiento).

**Síntesis de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{cis-+trans-CH=CHCH}_3)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  (17)**

En la caja seca, se mezclan en un vial y, como sólidos el derivado **2** (0.2 g, 0.56 mmol) y la sal de litio **15** (0.18 g, 0.73 mmol). Sobre ellos, se añade tolueno (5 ml) a temperatura ambiente, y la reacción se deja evolucionar bajo agitación durante 16-18 horas. Pasado este tiempo, se evapora el tolueno, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de LiCl de la disolución amarilla obtenida. La evaporación a vacío de esta disolución permite obtener un aceite amarillo que se identifica como el complejo **17**, que se obtiene como una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* (0.28 g, 0.5 mmol, 91% rendimiento).

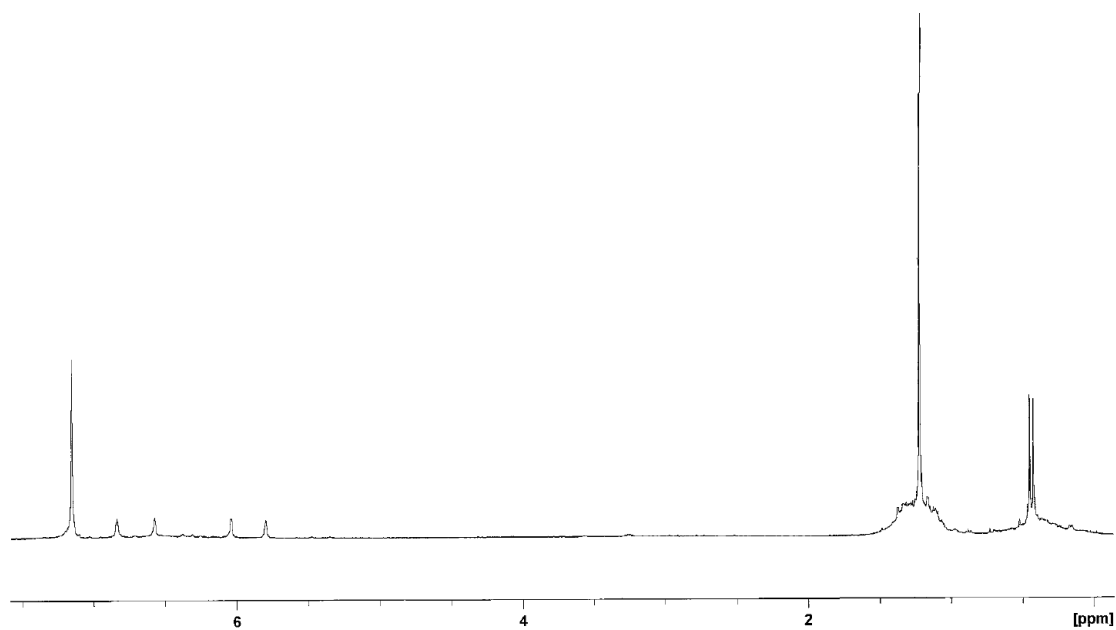
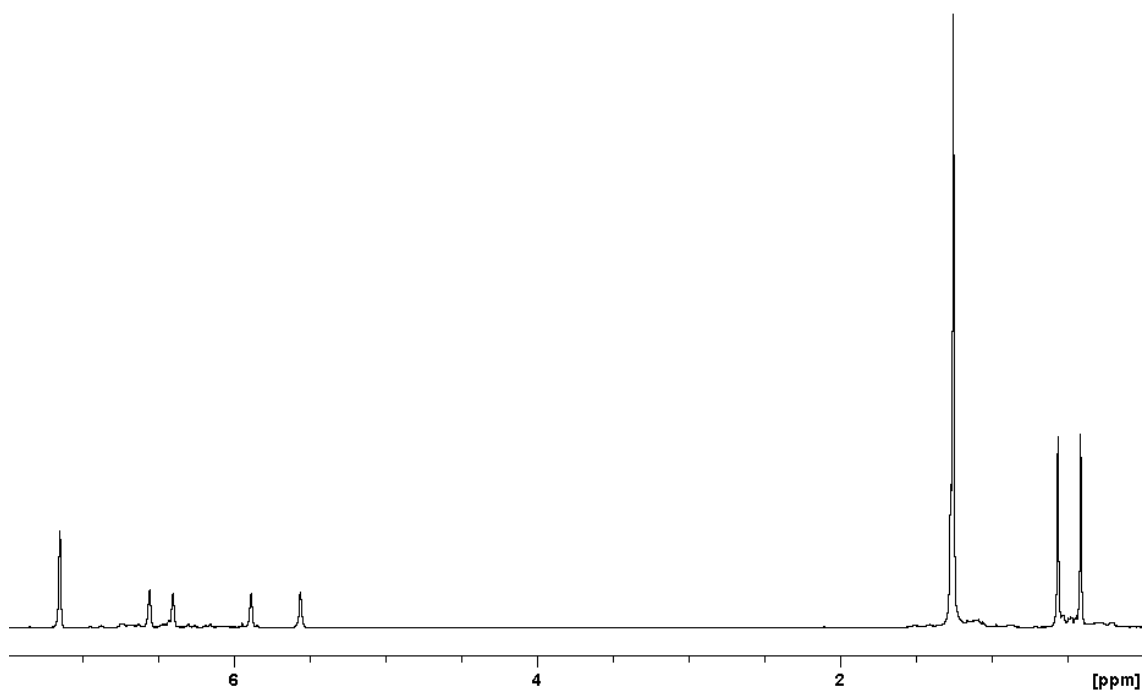
Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{ZrClINSi}_3$ : C, 51.88; H, 7.63; N, 2.52. Obtenido: C, 51.87; H, 7.92; N, 2.62.

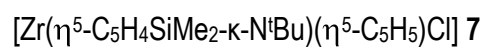
**Síntesis de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  (18)**

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **17**, y partiendo del derivado **2** (0.2 g, 0.56 mmol) y la sal de litio **16** (0.16 g, 0.67 mmol) se obtiene un aceite amarillo que se identifica como el complejo **18** (0.29 g, 0.52 mmol, 94% rendimiento).

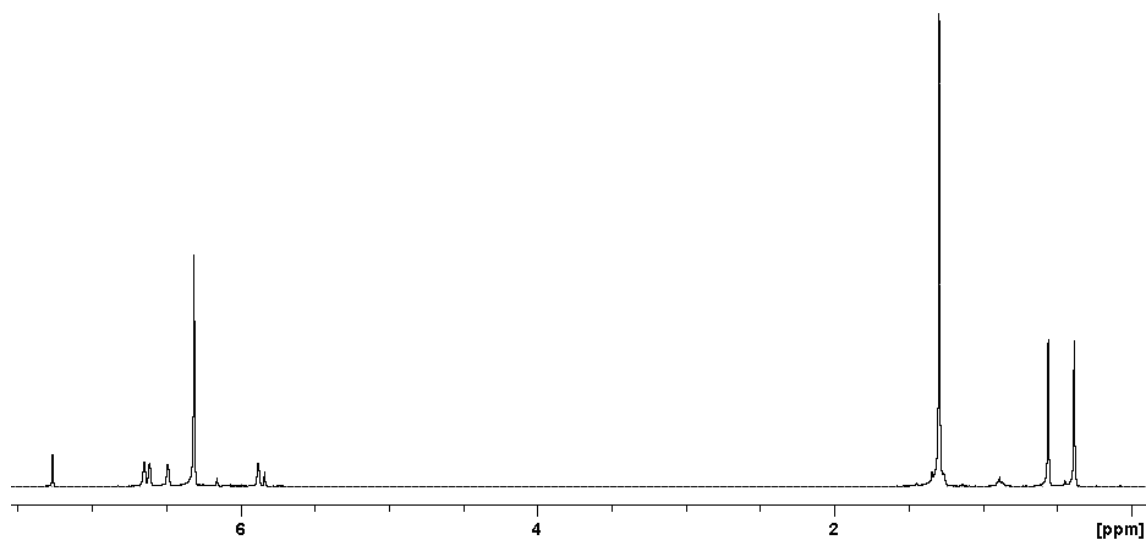
Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{ZrClINSi}_3$ : C, 51.88; H, 7.63; N, 2.52. Obtenido: C, 51.14; H, 7.69; N, 2.65.

## Espectros

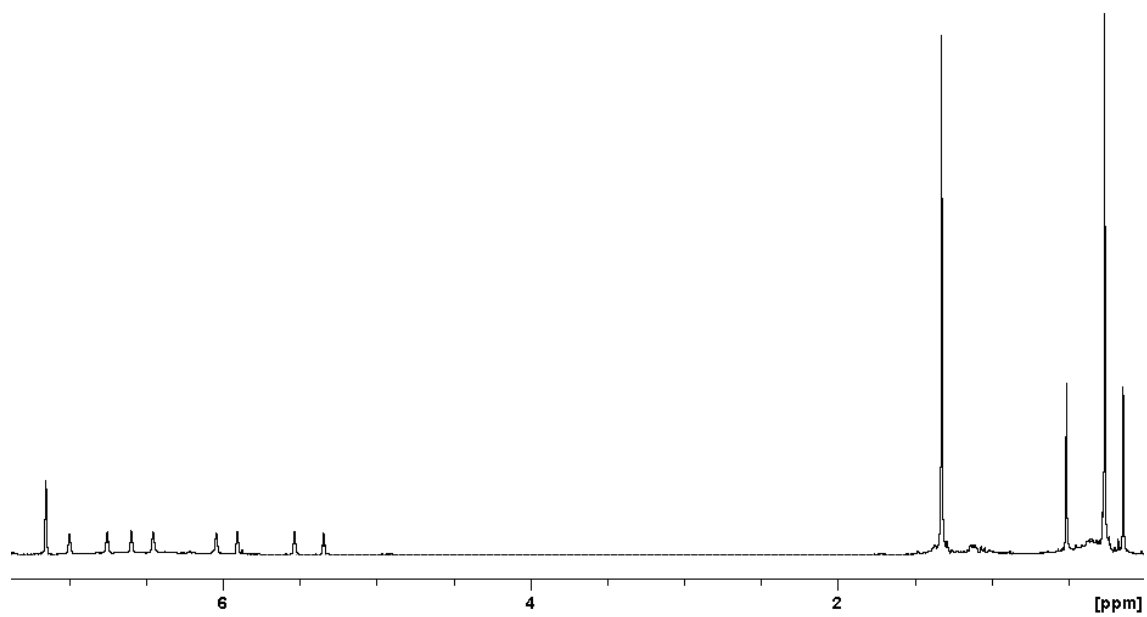
 $^1\text{H-RMN C}_6\text{D}_6$  $^1\text{H-RMN C}_6\text{D}_6$ 

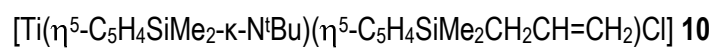
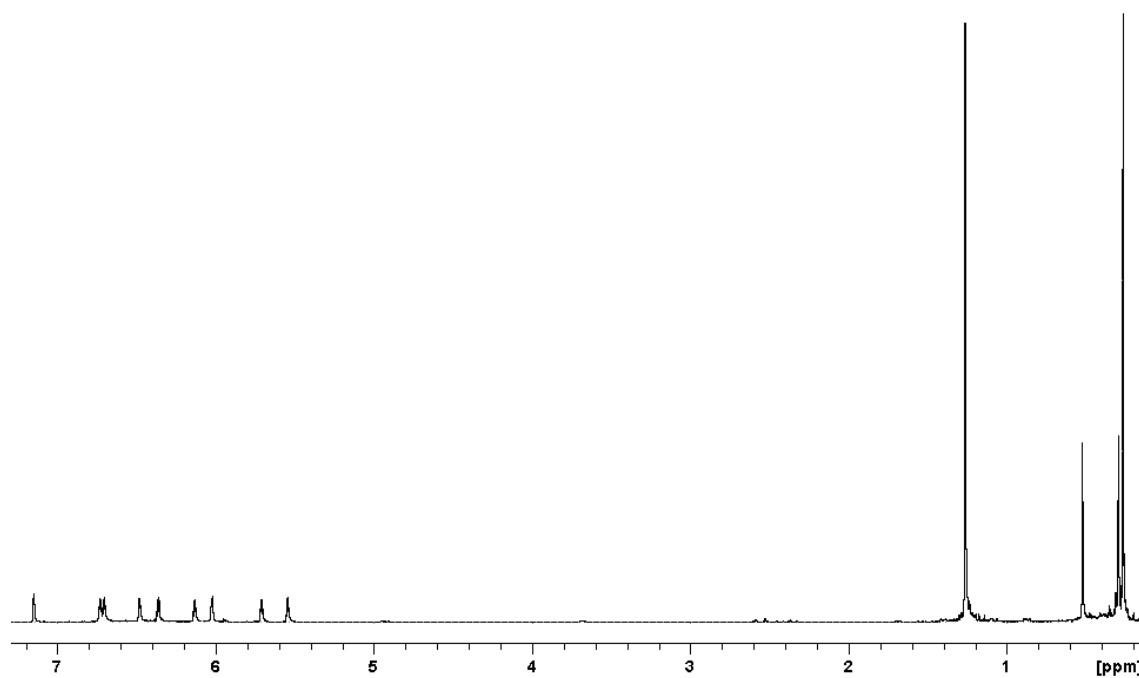
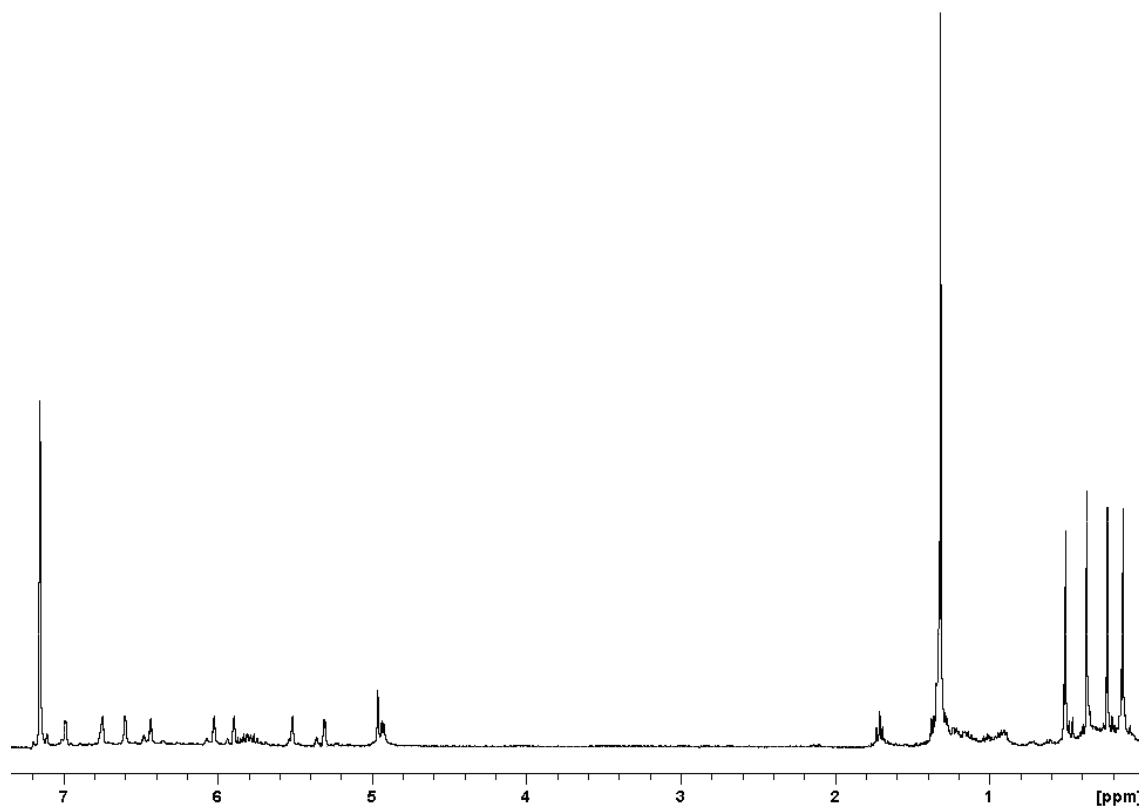


$^1\text{H}$ -RMN  $\text{CDCl}_3$



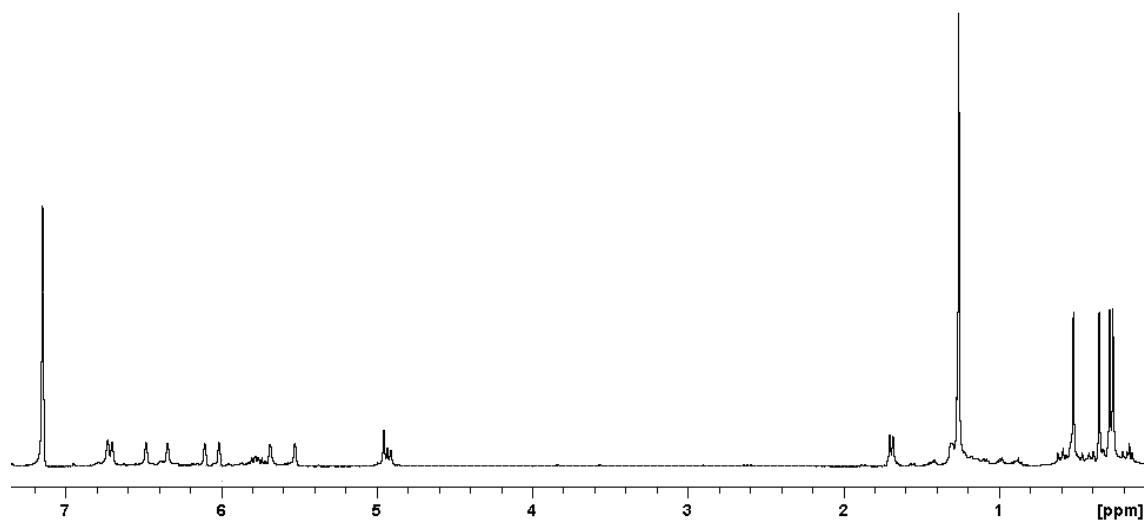
$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



 $^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$  $^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

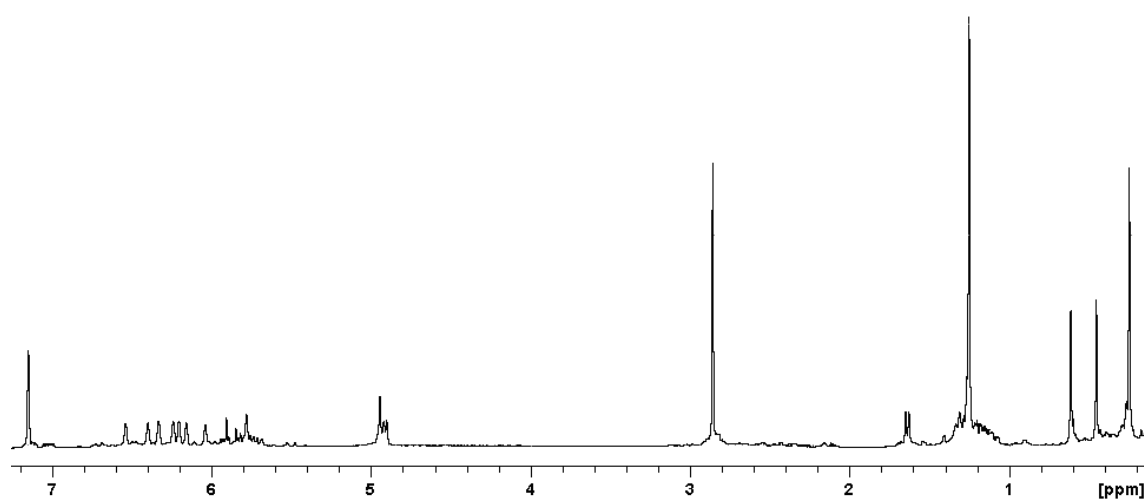
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{Cl}]$  **11**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



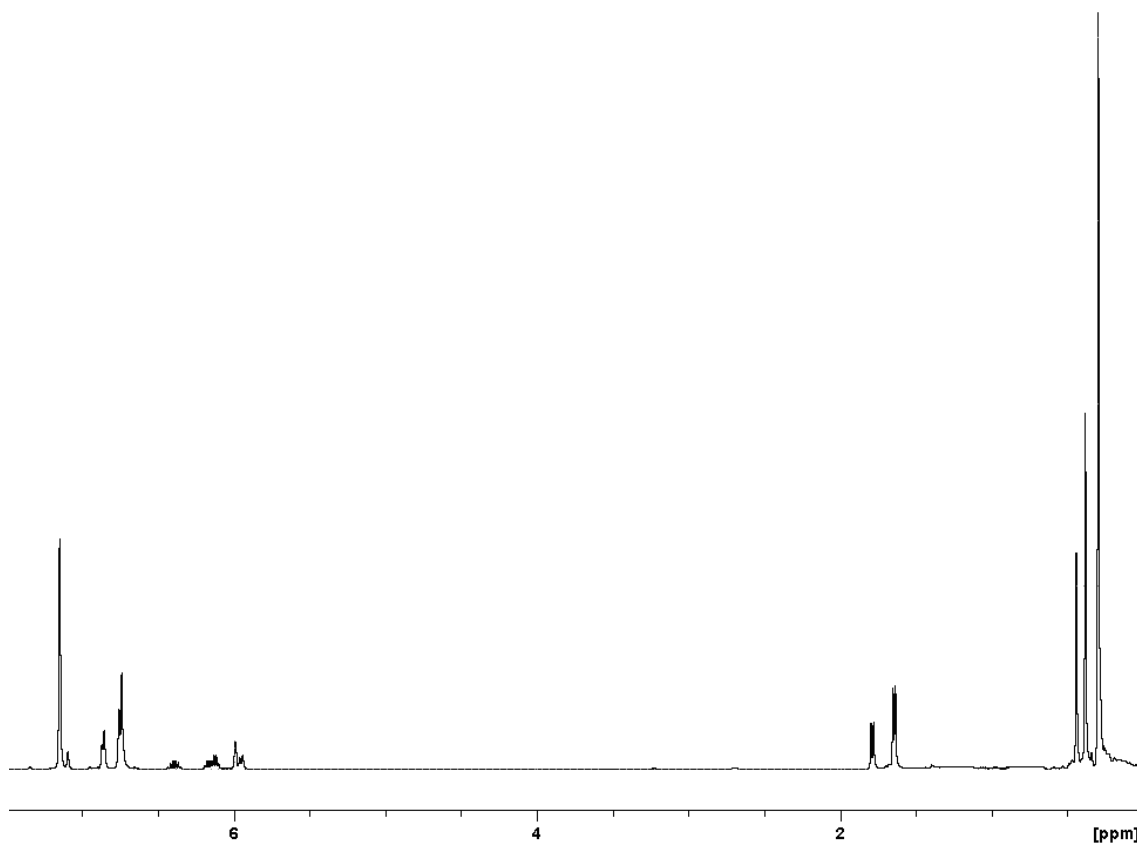
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{NMe}_2]$  **12**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



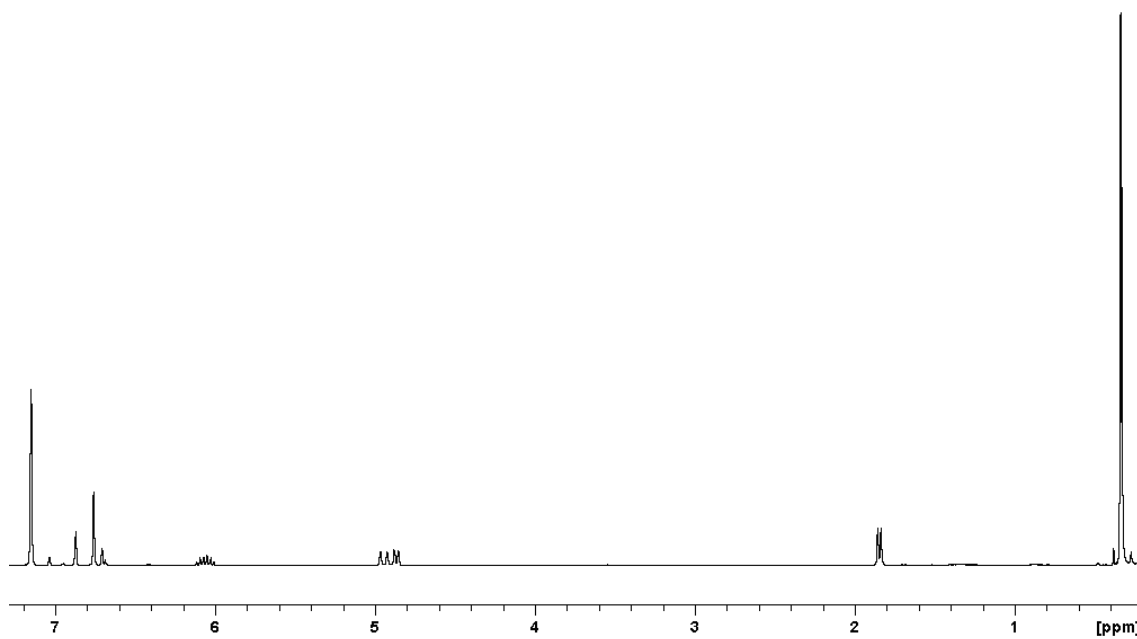
$\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_3-1-\text{SiMe}_2(\text{cis-}+\text{trans-CH=CHCH}_3)-3-\text{SiMe}_3]$  **15**

$^1\text{H-RMN C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N} = 9/1$



$\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_3-1-\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)-3-\text{SiMe}_3]$  **16**

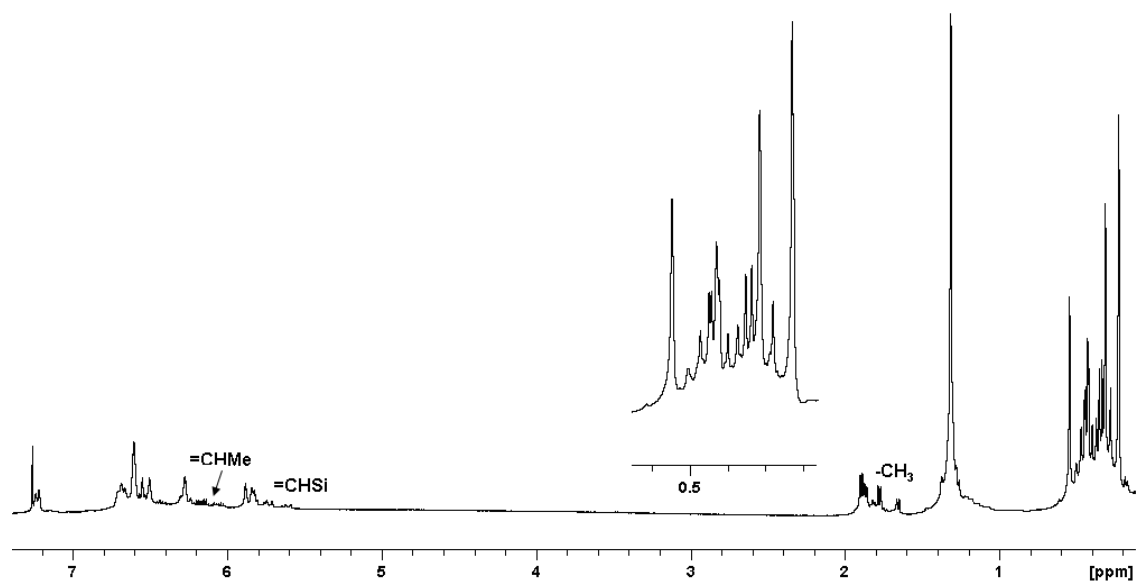
$^1\text{H-RMN C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N} = 9/1$



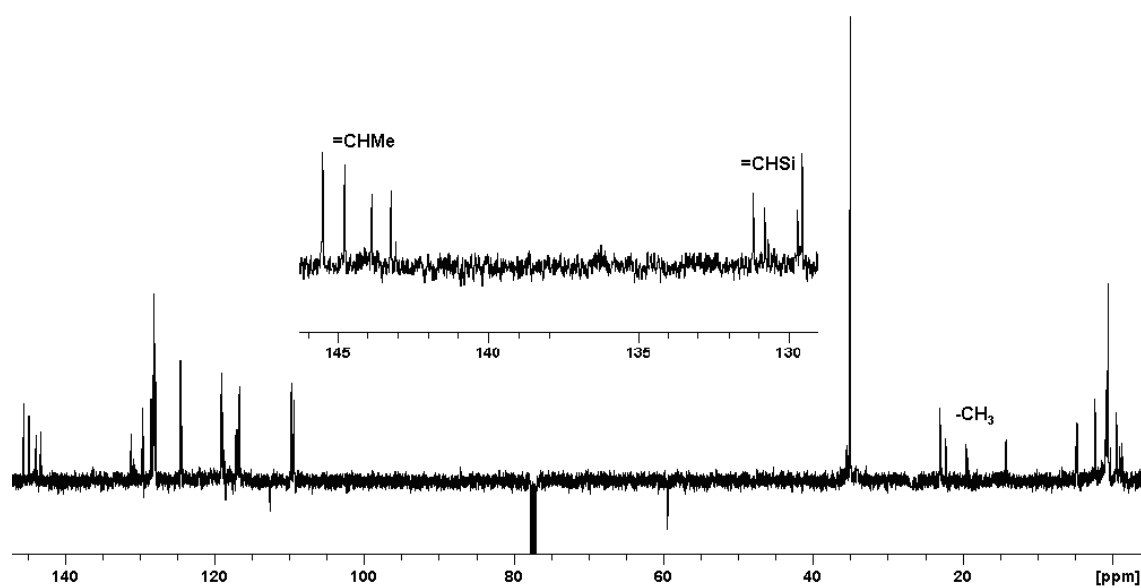


$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{cis-+trans-CH=CHCH}_3)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  **17**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{CDCl}_3$

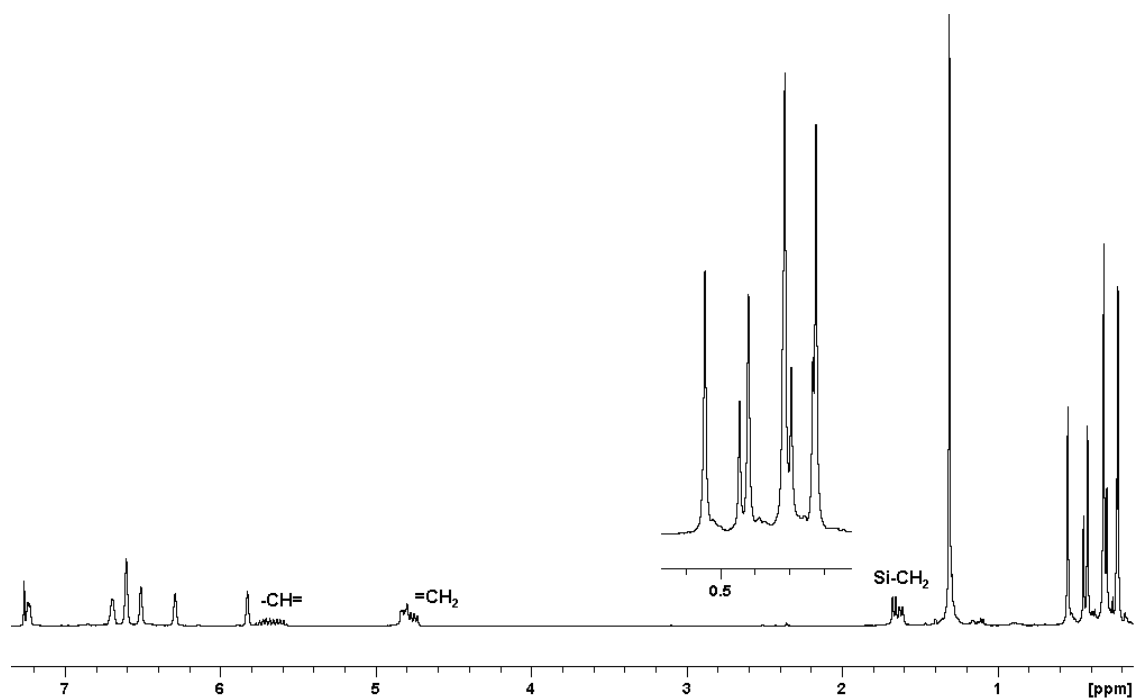


$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)

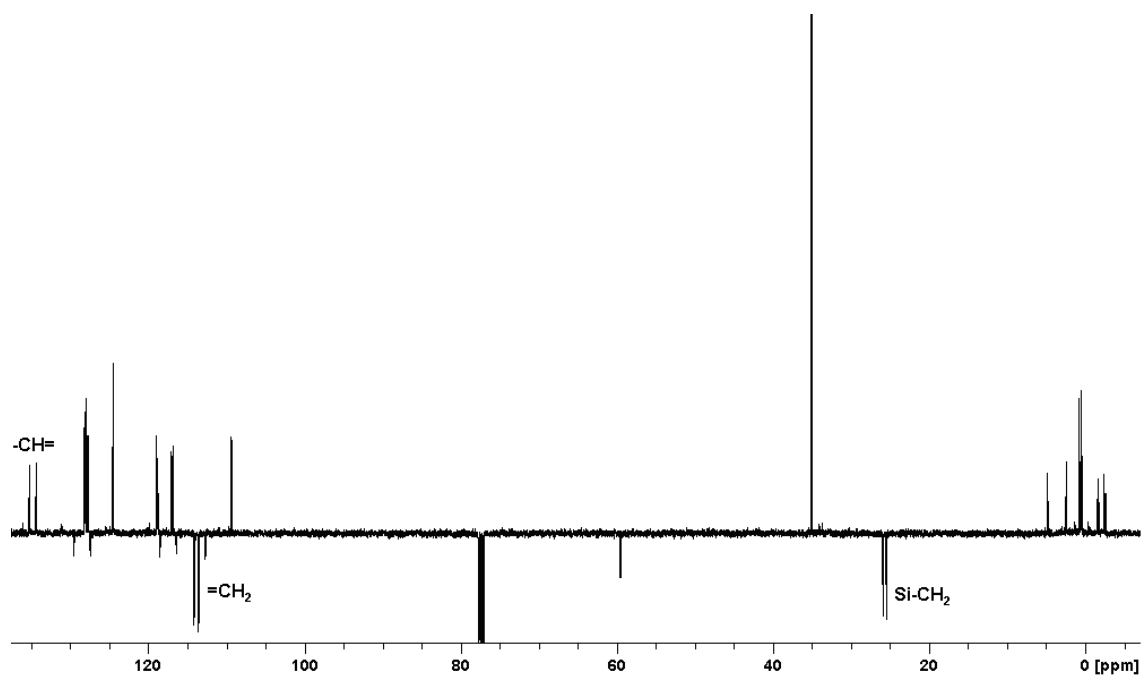


$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  **18**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{CDCl}_3$



$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)



## II.6. Bibliografía

- [1] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunuel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 2, 74; P. J. Shapiro, E. E. Bunuel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867.
- [2] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649.
- [3] T. Eberle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 237; Y. X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 3649.
- [4] H. G. Alt, A. Reb, W. Milius, A. Weis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 169.
- [5] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, 17, 5836.
- [6] R. E. V. Spence, W. E. Pierce, *Organometallics* **1995**, 14, 4617.
- [7] K. E. du Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1995**, 14, 3129.
- [8] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **1990**, 1470.
- [9] J. Okuda, T. Eberle, A. Togni, R. L. Haltermann, *Half-Sandwich Complexes as Metallocene Analogues. In: Metallocenes-Synthesis, Reactivity, Applications. Eds. Wiley-VCH, Weinheim, 1998*, 1, 415.
- [10] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587.
- [11] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, 15, 1572.
- [12] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, 15, 5577.
- [13] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, 14, 177; B. Royo, P. Royo, L. M. Cadenas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 293; R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 93; G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, *Organometallics* **2001**, 20, 2459; G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, 21, 2189.
- [14] S. Ciruelos, A. Sebastián, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 103.
- [15] L. F. Braun, T. Dreier, M. Christy, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3976.
- [16] M. F. Lappert, G. Chandra, *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 1940; M. F. Lappert, P. B. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid amines, Ellis Horwood: Chinchester, West Sussex, UK. 1980*.
- [17] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, 12, 1936.
- [18] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169.
- [19] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1996**, 15, 5586.
- [20] A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, D. A. Straus, *Organometallics* **1997**, 16, 2879.
- [21] S. C. Yoon, B.-J. Bae, I.-H. Suh, J. T. Park, *Organometallics* **1999**, 18, 2049; T. H. Warren, G. Erker, R. Frohlich, B. Wibbeling, *Organometallics* **2000**, 19, 127.
- [22] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, 14, 5.
- [23] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245; H. G. Alt, A. Reb, K. Kundu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 211; J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789; H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 21.
- [24] J. Okuda, T. Eberte, T. P. Spaniol, V. Piquet-Faure, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 127.

- [25] P. J. Sinnema, L. Van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245; D. Van Leusen, D. J. Beetstra, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2000**, *19*, 4084; P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 121; P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 133.
- [26] V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678.
- [27] K. Kunz, G. Erker, R. Frohlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181; O. Tardiff, Z. Hou, M. Nishiura, T. Koizumi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4565; T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Nazakawa, *Organometallics* **2003**, *22*, 1096; S. Gómez-Ruiz, T. Hoche, S. Prashar, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, *24*, 2061.
- [28] Y. Mu, W. E. Piers, L. R. Macgillivray, M. J. Zaworotko, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1; G. Trouvé, D. A. Laske, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 255; S. D. R. Christie, K. W. Man, R. J. Whitby, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **1999**, *18*, 348; Y. Zhang, Y. Mu, C. Lu, G. Li, J. Xu, Y. Zhang, D. Zhu, S. Feng, *Organometallics* **2004**, *23*, 540.
- [29] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5172; C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 445; G. Martínez, P. Royo, *Organometallics* **2005**, *24*, 4782.
- [30] M. V. Galakhov, G. Heinz, P. Royo, *Chem. Commun.* **1998**, 17; P. Nicolás, P. Royo, M. V. Galakhov, O. Blacque, H. Jacobsen, H. Berke, *Dalton Trans.* **2004**, *18*, 2943.
- [31] D. R. Wilson, *PCT Int. Appl. WO 95/25112* **1995**.
- [32] J. Z. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- [33] J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2495; J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448.
- [34] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849; B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049; G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavis, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728; B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
- [35] U. Bohme, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 39.
- [36] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Lai, *Eur. Patent Appl. EP 416815A2* **1991**.
- [37] R. B. King, F. G. Stone, W. L. Jolly, G. Austin, W. Covey, D. Rabinovich, H. Steinberg, R. Tsugawa, *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 99; G. Martínez, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*, **2003**.
- [38] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 447.
- [39] J. Cano, P. Gómez-Sal, G. Heinz, G. Martínez, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- [40] A. B. Vázquez, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*, **2003**.
- [41] L. Postigo, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1305.
- [42] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7711; C. M. Fendrick, L. D. Schertz, V. W. Day, T. J. Marks, *Organometallics* **1988**, *7*, 1828.
- [43] G. Chahboun, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*.

- [44] A. Davison, P. E. Rakita, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 289; Y. A. Ustynyuk, A. A. Zenkin, N. D. Antonova, Pribytko.Im, A. V. Kisin, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, 47; P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983.
- [45] J. Cano, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*, **2002**.



## Capítulo III

### **Síntesis y Caracterización de Complejos Hidruro Amidosililciclopentadienilo de Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono-Sustituido**

---

#### III.1. Introducción y Antecedentes

#### III.2. Objetivos

#### III.3. Discusión de Resultados

III.3.1. Intentos de preparación de complejos hidruro amidosililciclopentadienilo de titanio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituidos

III.3.2. Preparación y caracterización de complejos hidruro amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituidos

III.3.3. Reacción del complejo zirconaciclo **21** con isocianuro.

#### III.4. Conclusiones

#### III.5. Parte Experimental

#### III.6. Bibliografía





### III.1. Introducción y Antecedentes

El primer complejo con enlace hidruro-metal de transición aparecido en la bibliografía fue el compuesto  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$ , que se describió en 1931 como el derivado  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COH})_2]$  en el que se postulaba la existencia de un enlace  $\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{H}$ . La aceptación de la presencia de enlaces  $\text{M}-\text{H}$  en metales de transición no ocurrió hasta después del descubrimiento de los complejos  $[\text{ReCp}_2\text{H}]$  y  $[\text{PtClH}(\text{PR}_3)_2]$ , lo que permitió durante el periodo comprendido entre 1955-1965, el comienzo del estudio de la naturaleza del enlace  $\text{M}-\text{H}$  y de su reactividad.<sup>[1]</sup>

Desde entonces, se ha confirmado que los complejos con un enlace  $\text{M}-\text{H}$  juegan un papel fundamental en la química de los metales de transición, debido a que son reconocidos catalizadores o intermedios de muchos procesos catalíticos de transformación orgánica. En concreto, los derivados ciclopentadienil hidruro de metales del grupo 4 se han postulado como catalizadores de procesos como la polimerización,<sup>[2]</sup> hidrosililación, hidrogenación<sup>[3]</sup> e isomerización<sup>[4]</sup> de olefinas y la deshidropolimerización de hidrosilanos.<sup>[5, 6]</sup>

El número de complejos organometálicos de metales del grupo 4 descritos con este tipo de enlace  $\text{M}-\text{H}$  es muy escaso si se compara con los publicados para otros metales de transición. Este hecho se debe a la menor estabilidad del enlace  $\text{M}-\text{H}$  en complejos de metales pobres en electrones. Dentro de los derivados metaloceno del grupo 4, el primer complejo de este tipo que se sintetizó fue el derivado  $[\text{ZrCp}_2\text{H}_2]_n$ , de naturaleza polimérica, insoluble y poco reactivo.<sup>[7]</sup> Posteriormente, la introducción de diferentes sustituyentes en los anillos ciclopentadienilo dio lugar a la síntesis de complejos hidruro más solubles, estables y con nuevas propiedades.

Al igual que ocurre con los derivados hidruro de metales del grupo 3,<sup>[8]</sup> los elementos del grupo 4 tienden a formar compuestos dinucleares con puentes hidruro  $\text{M}-\text{H}-\text{M}$ . Son muy pocos los ejemplos descritos<sup>[9-11]</sup> de compuestos hidruro circonoceno o hafnoceno mononucleares. El aumento del tamaño y del número de sustituyentes presentes en el anillo ciclopentadienilo favorecen, en general, las estructuras mononucleares en los complejos resultantes.<sup>[11-13]</sup> Así,  $[\text{ZrCp}^*(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_3)\text{H}_2]_2$  adopta una estructura dinuclear frente a los derivados mononucleares  $[\text{ZrCp}^*\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CMe}_3)_2\}\text{H}_2]$  o  $[\text{ZrCp}^*(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{H}_2]$ . Análogamente, el mayor volumen de los sustituyentes de los anillos ciclopentadienilo en  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CMe}_3)_2\}_2\text{H}_2]$  favorecen una estructura mononuclear,<sup>[11-13]</sup> frente al complejo dinuclear  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CHMe}_2)_2\}_2\text{H}_2]_2$ .<sup>[9, 11, 14]</sup>

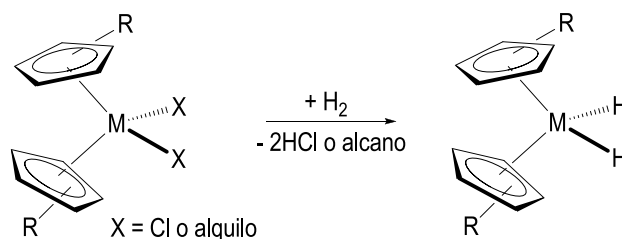
En comparación con circonio y hafnio, los derivados hidruro de titanio (IV) son muy escasos en la bibliografía, en parte debido a la mayor facilidad con la que tienen lugar, en este metal, los procesos de reducción.

Los métodos normalmente utilizados para la preparación de complejos hidruro de metales del grupo 4 pueden agruparse en los siguientes tipos:

1) Reacción de hidrogenación.

Los complejos cloro o alquilo di-ciclopentadienilo reaccionan con  $H_2$  molecular para formar el correspondiente derivado hidruro mediante la eliminación de cloruro de hidrógeno o del alcano, respectivamente (Esquema 22).<sup>[12]</sup> Cuando se parte de los derivados cloro, la adición de  $NEt_3$  o  $Li^nBu$  permite eliminar más fácilmente el  $HCl$  formado en el medio de reacción.

Este método ha dado buenos resultados en la síntesis de complejos hidruro de titanio.<sup>[15]</sup>

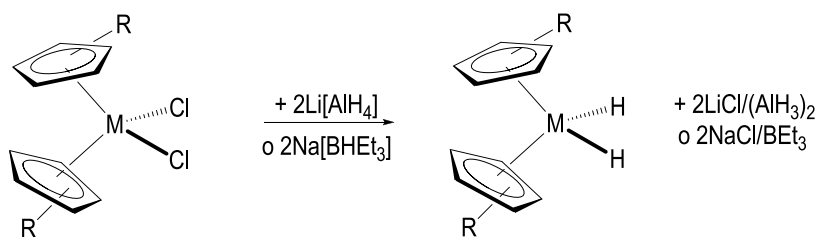


**Esquema 22.: Reacción de hidrogenación**

2) Reacción de metátesis.

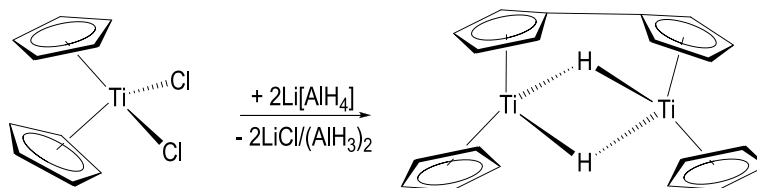
Los derivados con enlaces  $M-Cl$  reaccionan con sales alcalinas de hidruro-boratos o -aluminatos para formar el correspondiente complejo  $M-H$  que transcurre con eliminación del cloruro alcalino correspondiente (Esquema 23).<sup>[7, 16]</sup>

Este método ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de derivados hidruro de circonio y hafnio.



**Esquema 23.: Reacción de metátesis**

En general, la presencia de haluros de metales alcalinos genera reacciones secundarias de reducción cuando este método se utiliza con derivados metaloceno dicloro de titanio. Como ejemplo representativo podemos mencionar la formación del complejo dinuclear de Ti(III),  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\mu\text{-H})_2$ , formado por la activación de dos enlaces C-H de dos anillos ciclopentadienilo, cuando se hace reaccionar  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  con dos equivalentes de  $\text{Li}(\text{AlH}_4)$  (Esquema 24).<sup>[17]</sup>



**Esquema 24.:** Reacción de reducción

## III.2. Objetivos

En base a los antecedentes descritos, nos propusimos los siguientes objetivos:

- 1) Utilizando como productos de partida los complejos cloro descritos en el capítulo anterior, sintetizar y estudiar nuevos complejos hidruro de metales del grupo 4 con el sistema amidosililciclopentadienilo y con un anillo ciclopentadienilo adicional. La preparación de estos complejos con una sola posición M-H permitirá estudiar su comportamiento frente a distintos sustratos, como olefinas e hidrosilanos, y comparar los resultados obtenidos con los de otros complejos metaloceno del grupo 4 con dos enlaces M-H susceptibles de reaccionar.
- 2) Introducir, en el anillo ciclopentadienilo adicional, diferentes sustituyentes sililo de fórmula general  $-\text{SiR}_2\text{R}'$ , con  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , con el ánimo, por un lado, de comparar el efecto de la presencia de sustituyentes sobre el comportamiento químico de los compuestos finales y por otro lado, de detectar intermedios de reacción de transformaciones en las que participen olefinas y derivados M-H.

### III.3. Discusión de Resultados

#### III.3.1. Intentos de preparación de complejos hidruro amidosililciclopentadienilo de titanio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituídos

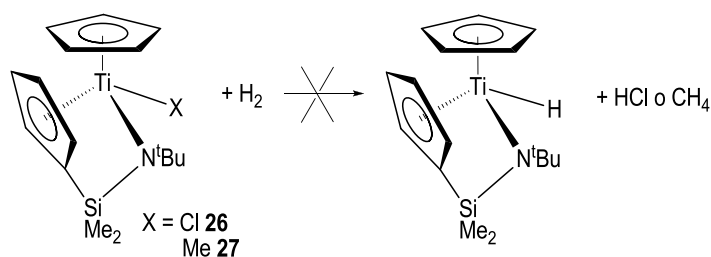
El primer método de síntesis utilizado para preparar los complejos hidruro amidosililciclopentadienilo de titanio consiste en la reacción de los correspondientes complejos cloro con un agente capaz de ceder un ligando hidruro como es el Na[BHEt<sub>3</sub>].

Cuando se hace la reacción de los complejos cloro de titanio [Ti(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cl] (**26**)<sup>[18]</sup> y **8** con Na[BHEt<sub>3</sub>] en THF, no se observa en ningún caso la formación de los derivados hidruro. En las reacciones ensayadas se observa, la formación de aceites de color marrón oscuro o negro, cuyo estudio de <sup>1</sup>H-RMN permite proponer la existencia de productos paramagnéticos, debidos a procesos de reducción, inducidos por el carácter reductor del reactivo y por la facilidad de reducción de los derivados de titanio (IV) en comparación con los de circonio (IV). Por estas razones, con la intención de preparar derivados hidruro de titanio se ensayaron otras rutas de síntesis.

#### ❖ Reacciones de hidrogenación

Cuando se tratan disoluciones en hexano del derivado cloro **26** con hidrógeno gas y trietilamina, para tratar de obtener el correspondiente hidruro [Ti(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)H] (Esquema 25) y favorecer la precipitación de la sal HCl·NEt<sub>3</sub>, se recuperan los productos de partida inalterados.

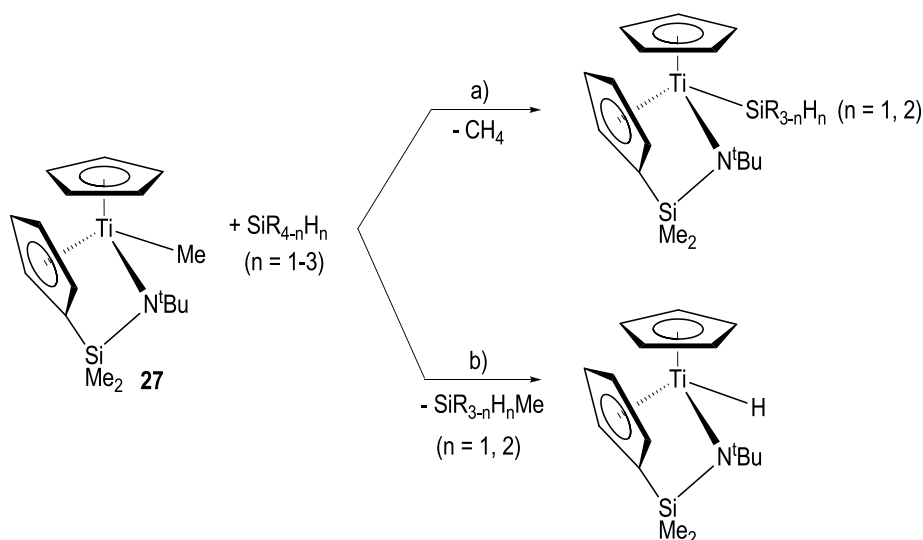
También se ha llevado a cabo la reacción del correspondiente derivado metilo [Ti(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>] (**27**) (descrito en el siguiente capítulo) con hidrógeno gas (Esquema 25), recuperándose también en este caso, el producto de partida inalterado.



**Esquema 25.:** Intentos de la reacción de hidrogenación

❖ Reacciones de complejos M-alquilo con hidrosilanos

El tratamiento de derivados alquilo de titanio con hidrosilanos puede conducir a la formación de enlaces titanio-silicio, por eliminación de alcano (Esquema 26, a), o enlaces titanio-hidruro, con formación del correspondiente alquilsilano (Esquema 26, b).



**Esquema 26.:** Productos esperados en las reacciones con hidrosilanos

Con esta idea, se ha hecho la reacción del complejo **27** con diferentes hidrosilanos en  $\text{C}_6\text{D}_6$  y en tubo de RMN para poder monitorizar el proceso mediante  $^1\text{H}$ -RMN. El tratamiento de **27** con  $\text{SiMePh}_2\text{H}$ , tanto en estequiometría 1:1 como 1:5, y a temperatura ambiente permite la recuperación de los derivados de partida inalterados. El calentamiento de la mezcla de reacción a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , produce el cambio de color de las disoluciones de naranja a verde claro que tiene lugar junto con la aparición, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de una serie de señales anchas y poco resueltas en la zona de  $\delta$  1.7-0.10, que hacen pensar en la presencia de especies paramagnéticas de  $\text{Ti(III)}$ , que no han podido ser aisladas ni caracterizadas. Se observa también, como señal minoritaria un singlete a  $\delta$  0.16 correspondiente a  $\text{CH}_4$ .

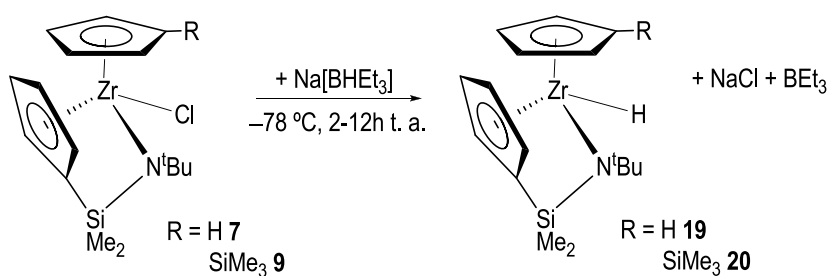
Cuando se hace la reacción de **27** con  $\text{SiPhH}_3$  en relación estequiométrica 1:1 se observa, después de 3 días a temperatura ambiente, la desaparición de las señales correspondientes a los productos de partida y la aparición de una serie de señales anchas y poco resueltas en la zona de  $\delta$  1.7-0.17, relacionadas también con especies de  $\text{Ti(III)}$ . También se observan nuevas señales en la zona de  $\delta$  7.50-7.44 correspondiente a grupos fenilo y en la zona comprendida entre  $\delta$  5.68-4.50, correspondiente a grupos  $-\text{SiH}$ , que hacen pensar en la formación de  $\text{SiMePhH}_2$  y otros hidrosilanos de diferente estructura  $(\text{SiPhH})_n$ .

Tanto estos resultados como los que describimos en el capítulo V de esta memoria, conducen a proponer que en estas condiciones de trabajo, se forman especies con enlaces Ti-H y/o Ti-SiR<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub> (n = 1, 2), en las que los ligandos hidruro y/o sililo se disponen puente a dos átomos metálicos para generar especies de Ti(III)<sup>[6, 19]</sup> que no han podido ser aisladas ni caracterizadas. El proceso se complica con el hecho de que las especies Ti-H/Ti-SiR<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub> son en general intermedios activos en procesos de deshidropolimerización de silanos, de manera que es posible que aún trabajando en condiciones estequiométricas, en los procesos catalíticos en los que participan estas especies tenga lugar la formación de especies hidrosilano que no son posibles de identificar.

### III.3.2. Preparación y caracterización de complejos hidruro amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos ciclopentadienilo monosustituídos

El primer método de síntesis empleado en los intentos de preparar los derivados hidruro de titanio se utiliza ahora para la preparación de los complejos hidruro amidosililciclopentadienilo de circonio.

Así, el tratamiento de los complejos cloro amidosililciclopentadienilo de circonio, **7** y **9** con 1.1 equivalentes de Na[BHEt<sub>3</sub>], en THF, a -78 °C y posteriormente a temperatura ambiente, conduce a la formación de los correspondientes derivados hidruro [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)H] (R = H (**19**), R = SiMe<sub>3</sub> (**20**)) tal y como se muestra en el esquema 27.



**Esquema 27.:** Preparación de los compuestos **19** y **20**

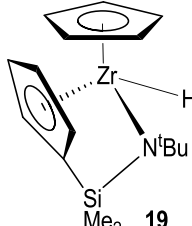
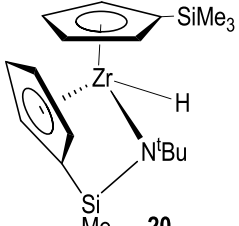
Ambos derivados **19** y **20** se aíslan con rendimientos iguales o superiores al 85%, como sólidos o aceites de color amarillo o beige. Son muy sensibles al aire y se alteran con el tiempo incluso guardados en la caja seca.

### Caracterización espectroscópica de los derivados hidruro **19** y **20**

Los derivados **19** y **20** han sido caracterizados mediante análisis elemental y las técnicas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN y con la ayuda de experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. Los datos de sus análisis elementales se recogen en la parte experimental de este capítulo.

Los complejos **19** y **20** presentan un centro metálico estereogénico. Las señales de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, cuyos datos se recogen en la tabla 12, muestran, para el grupo amidosililciclopentadienilo, un sistema de espín ABCD asignado a los protones del anillo ciclopentadienilo, dos singletes correspondientes a cada uno de los grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio puente junto con un singlete correspondiente a los protones del grupo *tert*-butilo. En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan, para este sistema amidosililciclopentadienilo, cuatro resonancias correspondientes a los cuatro carbonos =CH del anillo ciclopentadienilo junto con una señal que se asigna, mediante experimentos de APT, al carbono *ipso* del anillo. Las dos señales que aparecen a campo más alto se asignan a los carbonos de los dos grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio mientras que el grupo *tert*-butilo aparece como dos resonancias, una de ellas asignada a los tres carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de dicho grupo.

**Tabla 12.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm) de los compuestos **19** y **20**

				
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
$\text{C}_6\text{D}_6$				
$\text{C}_5\text{H}_4$	7.23, 5.98, 5.71, 5.34 (m, 1H)	115.6, 114.7, 110.8, 108.4 106.8 (–, <i>ipso</i> -C)	7.22, 6.32, 6.07, 5.99, 5.94, 5.65, 5.45, 5.09 (m, 1H)	115.3, 114.8, 114.3, 113.5, 112.2, 110.8, 108.2, 107.2 117.7, 106.4 (–, <i>ipso</i> -C)
$\text{C}_5\text{H}_5$	5.88 (s, 5H)	107.0	-	-
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	1.11 (s, 9H)	57.9 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 37.1 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	1.13 (s, 9H)	58.0 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 37.2 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
$\text{SiMe}_2\text{-N}$	0.50, 0.38 (s, 3H)	5.1, 3.1	0.48, 0.40 (s, 3H)	5.08, 3.2
$\text{SiMe}_3$	-	-	0.29 (s, 9H)	1.2
$\text{Zr-H}$	4.30 (s, 1H)	-	4.47 (s, 1H)	-

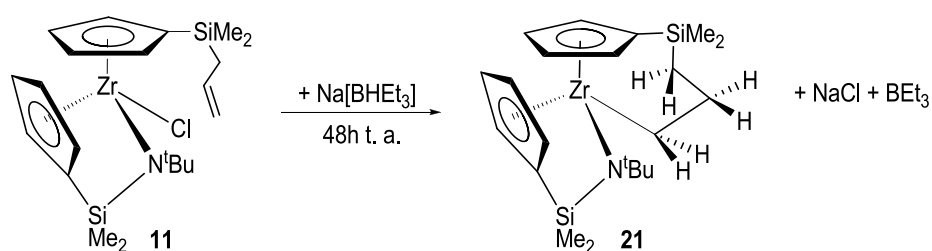
Para el complejo **19**, los protones equivalentes del segundo anillo ciclopentadienilo presente se observan como un singlete que se desplaza a campo más alto respecto al observado en el correspondiente derivado cloro **7**.

El derivado **20**, que tiene un grupo trimetilsililo en el segundo anillo ciclopentadienilo, presenta cuatro multipletes correspondientes a un sistema de espín ABCD asignado a los protones de este anillo junto con un singlete debido a los tres grupos metilo equivalentes del sustituyente  $-\text{SiMe}_3$ .

Además, en ambos compuestos se observa una señal característica en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, a  $\delta$  4.30 (**19**) y 4.47 (**20**), respectivamente, asignada al hidruro terminal unido al metal. Este desplazamiento químico está de acuerdo con otras señales debidas a ligandos hidruro terminales unidos a circonio descritas en la bibliografía.<sup>[20]</sup>

#### Reacción del derivado **11** con $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$

A diferencia de lo que ocurre en las reacciones anteriores, cuando se hace la reacción del compuesto **11** con  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$ , en THF, a  $-78^\circ\text{C}$  y posteriormente a temperatura ambiente durante 12 horas, se aísla un aceite amarillo cuyo estudio de  $^1\text{H}$ -RMN revela la presencia de una mezcla de al menos tres compuestos diferentes. Cuando la reacción del derivado **11** y  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  se deja evolucionar en esas mismas condiciones durante al menos 48 horas, o alternatively, se calienta a  $50^\circ\text{C}$  durante 12 horas, se obtiene un aceite amarillo que se identifica mediante  $^1\text{H}$ -RMN como el complejo zirconacilo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2)]$  (**21**) (Esquema 28), obtenido como compuesto único de la reacción.



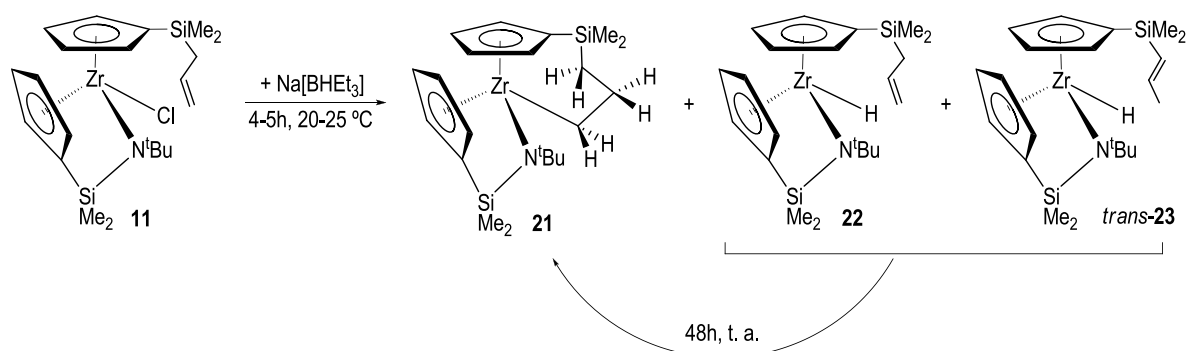
**Esquema 28.** Reacción del complejo **11** con  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$

El compuesto zirconacilo **21** se aísla con rendimientos del 73% y se puede guardar en la caja seca o bajo atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo sin que se observe ninguna alteración en sus espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN.



Conviene señalar que la pureza del producto final obtenido depende en un alto grado del reactivo  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$ , que con el paso del tiempo se hace menos reactivo, aunque se guarde a baja temperatura.

El interés en la reacción de formación del complejo **21** nos llevó a abordar el estudio del transcurso de esta reacción mediante espectroscopia de RMN. Cuando la reacción entre **11** y  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  se monitoriza mediante  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN, se observa, después de 2 horas a  $-15^\circ\text{C}$ , restos del producto de partida **11** sin reaccionar junto con otros dos conjuntos de señales. Los estudios de RMN permiten confirmar que uno de estos conjuntos de resonancias pertenece a la especie **21**, previamente aislada y completamente caracterizada, mientras que el segundo conjunto de señales se identifican con la formación del derivado hidruro de circonio,  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{H}]$  (**22**). La mezcla de reacción de los derivados **11**, **21** y **22**, se encuentra en una proporción aproximada 1:1:0.5, respectivamente. El aumento de la temperatura a  $20\text{-}25^\circ\text{C}$  conduce a la completa conversión de **11** en los derivados **21** y **22**, presentes en la mezcla en proporción 1:1. Después de 4-5 horas a esa misma temperatura, comienza a observarse la aparición de una nueva serie de señales que indican la formación del derivado *trans*-1-propenildimetilsilil-ciclopentadienilo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}\text{H}]$  (**23**), obtenido en una proporción **21**:**22**:**23** de 5:2:1.5. Cuando se mantiene la mezcla a esa misma temperatura, las proporciones relativas de cada uno de los derivados varían gradualmente hacia la formación del derivado zirconaciclo **21**, que tiene lugar junto con la desaparición de los complejos hidruro **22** y **23**, hasta obtener, al cabo de 48 horas de reacción, la especie **21** como único producto final del proceso, tal y como se presenta en el esquema 29.



**Esquema 29.:** Evolución de la reacción del derivado **11** con  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$

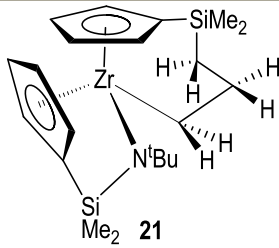
Aunque no ha sido posible aislar los derivados **22** y **23** como especies puras, debido a la inevitable conversión de éstos en el complejo zirconaciclo **21**, el estudio de RMN realizado de las mezclas de estos complejos en disolución ha permitido su caracterización inequívoca.

### Caracterización espectroscópica de los derivados **21-23**

Los derivados **21-23** han sido caracterizados mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN y TOCSY 1D, y con la ayuda de experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. Los datos del análisis elemental obtenido para el complejo **21** se recogen en la parte experimental de este capítulo.

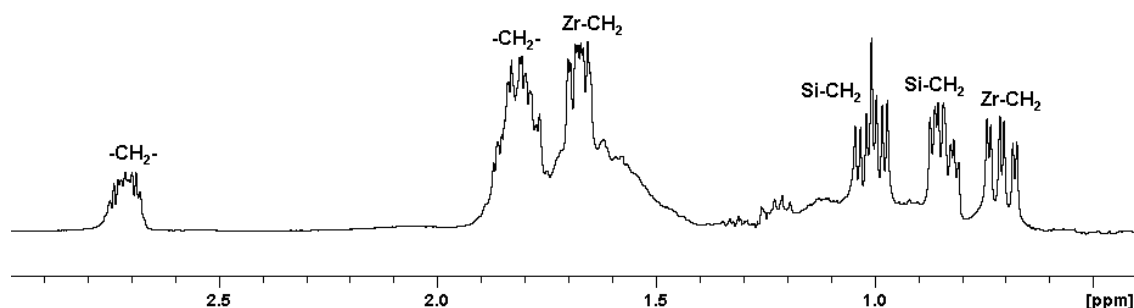
Los complejos **21-23** presentan un centro metálico estereogénico. Las señales de los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN del complejo zirconaciclo **21** (Tabla 13) y de los compuestos **22** y **23** (Tabla 14) muestran, para el grupo amidosililciclopentadienilo, un juego de señales análogo al comentado anteriormente para los derivados **19** y **20**.

**Tabla 13.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del compuesto **21**

			
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^{29}\text{Si}$ -RMN
$\text{C}_6\text{D}_6$			
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.69, 6.52, 6.25, 5.93, 5.72, 5.64, 5.61, 5.31 (m, 1H)	124.0, 119.6, 116.6, 116.5, 115.5, 114.5, 109.0, 106.0 115.5, 110.3 (–, <i>ipso</i> -C)	
$\text{C-CH}_2\text{-C}$	2.60, 1.69 (m, 1H)	45.1	
$\text{Zr-CH}_2$	1.56 (m, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 24$ , $^3J_{\text{HH}} = 7$ , $^3J_{\text{HH}} = 6$ ) 0.61 (m, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 24$ , $^3J_{\text{HH}} = 12$ , $^3J_{\text{HH}} = 12$ )	27.5	
$\text{Si-CH}_2\text{-C}$	0.88 (m, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14$ , $^3J_{\text{HH}} = 9$ , $^3J_{\text{HH}} = 9$ ) 0.73 (m, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14$ , $^3J_{\text{HH}} = 7$ , $^3J_{\text{HH}} = 12$ )	19.2	–8.1
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	1.15 (s, 9H)	57.9 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 36.0 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
$\text{SiMe}_2\text{-N}$	0.53, 0.43 (s, 3H)	4.6, 3.5	–26.2
$\text{SiMe}_2$	0.27, 0.07 (s, 3H)	0.4, –2.2	

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo **21** presenta, junto con las señales del fragmento amidosililciclopentadienilo, cuatro multipletes correspondientes a un sistema de espín ABCD asignado a los protones del segundo anillo ciclopentadienilo junto con dos singletes correspondientes a los grupos metilo no equivalentes del sustituyente  $-\text{SiMe}_2$ . En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan, para este sistema, cuatro resonancias correspondientes a los carbonos  $=\text{CH}$  del anillo junto con una señal que se asigna, mediante experimentos de APT, al carbono *ipso*. Las dos señales que aparecen a campo más alto se asignan a los carbonos de los grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio.

Lo más característico del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de este complejo **21**, es la presencia de seis multipletes a campo alto. A través de la aplicación de técnicas espectroscópicas TOCSY 1D (Figura 12), que permiten establecer claramente la conectividad de los protones pertenecientes a un mismo sistema de acoplamiento, y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, que determina la correlación directa protón-carbono a través de acoplamientos de enlace, se puede deducir que estos seis multipletes corresponden a una cadena alquílica, del tipo  $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Zr}$ , que procede de la inserción del enlace  $\text{Zr-H}$  en el doble enlace  $\text{C=C}$  de la olefina.<sup>[21, 22]</sup>



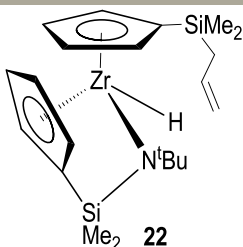
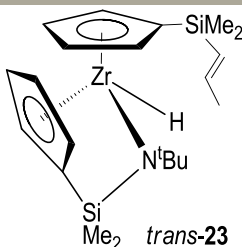
**Figura 12.: Espectro TOCSY 1D del complejo 21**

Así, los protones no equivalentes del grupo  $\text{C-CH}_2\text{-C}$  aparecen como dos multipletes a  $\delta$  2.60 y 1.69 y el correspondiente átomo de carbono se asigna en el espectro bidimensional de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC a la resonancia observada a  $\delta$  45.1. Los dos multipletes observados a  $\delta$  1.56 y 0.61 se asignan a los dos protones no equivalentes del grupo  $\text{Zr-CH}_2$  y se asocia, en estos experimentos bidimensionales, a la señal observada a  $\delta$  27.5, y que está de acuerdo con valores de desplazamiento de carbonos  $\text{sp}^3$  unidos a metales del grupo 4.<sup>[21]</sup> Por último, los protones del grupo  $\text{Si-CH}_2\text{-C}$ , que aparecen como dos multipletes a  $\delta$  0.88 y 0.73 se corresponden, en el espectro bidimensional, con la señal a  $\delta$  19.2. El estudio del espectro  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC nos permite asignar cual de los grupos  $-\text{CH}_2-$  de la cadena está unido al átomo de silicio. Por tanto, la señal

observada a  $\delta -8.1$  se asocia, en el espectro bidimensional, con los protones asignados a los grupos  $-\text{SiMe}_2$  y  $-\text{Si-CH}_2$ , observados a  $\delta 0.27$  y  $0.07$  y  $0.88$  y  $0.73$ , respectivamente. Y la señal que se encuentra a campo más alto,  $\delta -26.2$  se correlaciona con aquellas observadas a  $\delta 0.53$  y  $0.43$  asignadas al grupo dimetilsililo del fragmento  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$ . Todos estos desplazamientos químicos concuerdan bien con otros datos encontrados para complejos zirconaciclo.<sup>[21]</sup>

Los datos de los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN de los complejos **22** y **23** se recogen en la tabla 14.

**Tabla 14.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm) de los compuestos **22** y **23**

	 <b>22</b>		 <b>trans-23</b>	
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
$\text{C}_6\text{D}_6$				
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.07, 6.06, 5.99, 5.69, 5.49, 5.44, 5.19, 5.08 (m, 1H)	114.7, 114.2, 114.0, 113.3, 111.7, 110.2, 107.6, 106.4, 111.6, 105.6 (–, <i>ipso</i> -C)	7.22, 6.34, 6.08, 6.01, 5.92, 5.67, 5.47, 5.11 (m, 1H)	114.7, 114.1, 113.9, 113.1, 111.5, 110.2, 107.6, 106.7, 113.7, 105.8 (–, <i>ipso</i> -C)
$-\text{CH}=\text{}$	6.25 (m, 1H)	135.9	6.25 (m, 1H) 4.95 (m, 1H)	140.7 129.4
$=\text{CH}_2$	4.95 (sistema de segundo orden, 2H)	113.4	-	-
$\text{Si-CH}_2$	1.75 (d, 2H, $^3J = 8$ )	26.1	-	-
$-\text{CH}_3$	-	-	1.65 (d, 3H)	18.4
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	1.11 (s, 9H)	57.4 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 36.6 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	1.13 (s, 9H)	57.4 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 36.6 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
$\text{SiMe}_2\text{-N}$	0.47, 0.39 (s, 3H)	4.4, 3.1	0.48, 0.40 (s, 3H)	4.5, 2.5
$\text{SiMe}_2$	0.36, 0.25 (s, 3H)	–1.7, –2.0	0.34, 0.24 (s, 3H)	–1.3, –1.5
$\text{Zr-H}$	4.40 (s, 1H)	-	4.49 (s, 1H)	-

Estos complejos presentan, además del conjunto de señales esperadas para el sistema amidosililciclopentadienilo, cuatro multipletes correspondientes a un sistema de espín ABCD asignado a los protones del anillo que tiene un sustituyente alquenildimetilsililo y dos singletes

para los grupos metilo no equivalentes del sustituyente  $-\text{SiMe}_2$ . En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan cuatro resonancias correspondientes a los carbonos  $=\text{CH}$  del anillo junto con una señal que se asigna, mediante experimentos de APT, al carbono *ipso* del mismo. Las dos señales que aparecen a campo más alto se asignan a los carbonos de los grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio.

Además de estas resonancias, los derivados **22** y **23** presentan, en los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN, un juego de señales propio del fragmento alilo y *trans*-1-propenilo, respectivamente. Las resonancias debidas a ambos fragmentos y resumidas en la tabla 15 ya han sido comentadas anteriormente para los derivados cloro, **17** y **18**, por lo que no discutiremos aquí la asignación de cada una de ellas.

**Tabla 15.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm, J en Hz) de los fragmentos alilo y *trans*-1-propenilo presentes en los derivados **22** y **23**

$\text{C}_6\text{D}_6$	<b>Si-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (22)</b>			<b>Si-CH=CH-CH<sub>3</sub> (23)</b>		
	<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	<b>-CH=</b>	<b>=CH<sub>2</sub></b>	<b>=CHSi</b>	<b>=CHMe</b>	<b>-CH<sub>3</sub></b>
<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b>	1.75 (d)	6.25 (m)	4.95 (*)	4.95 (m)	6.25 (m)	1.65 (d)
<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b>	26.1	135.9	113.4	129.4	140.7	18.4

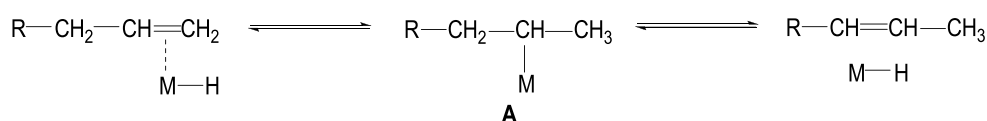
(\*) Sistema de segundo orden.

Para estos compuestos se observa también una señal característica en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el hidruro terminal unido al metal, a  $\delta$  4.40 (**22**) y 4.49 (**23**), respectivamente.

#### Interpretación de los resultados experimentales. Estudio teórico

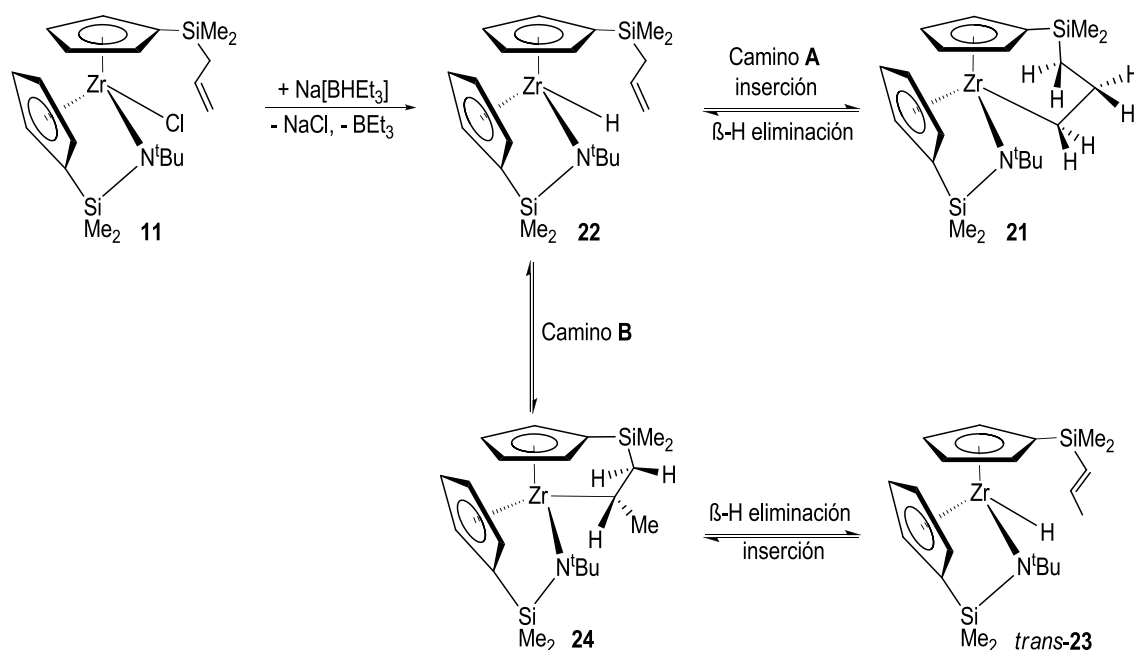
A la vista de los resultados experimentales descritos, se puede confirmar que la inserción del enlace Zr-H del complejo **22** en el doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  de la olefina presente en el anillo ciclopentadienilo de este derivado, es responsable de la formación del zirconaciclo **21**. La presencia, en las mezclas de reacción, del derivado hidruro **23**, solo puede explicarse aceptando que el grupo alildimetilsilil-ciclopentadienilo de **22** sufre un proceso de isomerización que conduce a la formación del fragmento *trans*-1-propenildimetilsilil-ciclopentadienilo, identificado inequívocamente en el compuesto **23**.

La isomerización de olefinas catalizada por derivados hidruro del grupo 4 es un proceso bien conocido y una de las reacciones secundarias que se dan en diferentes procesos catalizados por estas sustancias, como es la polimerización de olefinas.<sup>[23]</sup> Los estudios realizados sobre estos procesos de isomerización permiten proponer dos mecanismos de reacción diferentes, dependiendo de si el enlace M-H de la especie activa se forma durante el proceso o existe de antemano en el catalizador, tal y como hemos comentado en los antecedentes del capítulo I.<sup>[24]</sup> Las especies que tienen un enlace M-H isomerizan los grupos alqueno mediante la previa coordinación de la olefina al centro metálico, la inserción del enlace M-H en el doble enlace C=C olefínico y la posterior eliminación de un hidrógeno en posición β del fragmento M-alquilo formado, con la regeneración del enlace M-H y la isomerización del grupo olefínico. En los complejos metalloceno del grupo 4, la escasa estabilidad de los derivados alquilo que tienen hidrógenos en posición β hace que no sea fácil encontrar evidencias experimentales de la existencia de los complejos alquilo del tipo A (Esquema 30) mediante los que normalmente se postula que transcurren las reacciones de isomerización.



**Esquema 30.:** Mecanismo para la isomerización de olefinas

Por analogía con los resultados obtenidos en la preparación de los complejos hidruro **19** y **20**, la reacción del compuesto **11** con un equivalente de Na[BHEt<sub>3</sub>] debe transcurrir con formación del derivado hidruro **22**, observada experimentalmente como especie intermedia en el proceso. La inserción del enlace Zr-H de esta especie **22** en el doble enlace C=C puede transcurrir por dos caminos, para dar lugar a dos posibles compuestos zirconaciclo, **21** y **24**. El primero (Esquema 31) es el producto de la inserción 1,2 del enlace Zr-H en el doble enlace de la olefina.



**Esquema 31.:** Camino de reacción propuesto para la formación de **21**

La eliminación  $\beta$  de hidrógeno a partir de **21** vuelve a regenerar el complejo **22**. El derivado **24** es fruto de la inserción 2,1 (Esquema 31, Camino B). Solamente la eliminación  $\beta$  de uno de los hidrógenos del fragmento  $-\text{Si}-\text{CH}_2$  del complejo **24**, no observado experimentalmente, puede dar lugar a la formación del correspondiente producto de isomerización del grupo alilo al fragmento *trans*-1-propenilo, detectado en la especie **23**. El hecho de que la isomerización se produzca selectivamente hacia la olefina *trans*-1-propenilo se debe probablemente a la especial disposición impuesta por el sistema quelato formado por el fragmento “ $\text{Cp}-\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{Me})-\text{Zr}$ ”. El derivado **24** no se detecta en el espectro de RMN posiblemente por su rápida conversión en el derivado **23**.

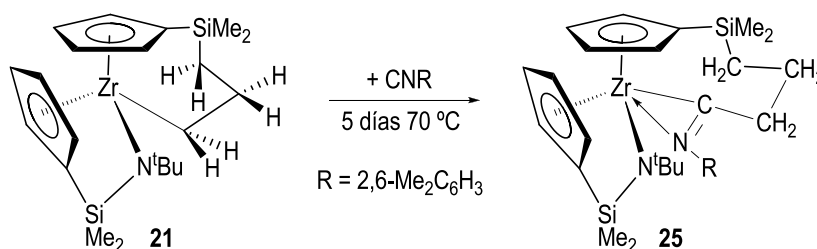
Para poder entender la evolución de los diferentes complejos observados **22** y **23** hacia la formación del derivado final aislado y caracterizado, **21**, se realizó un estudio teórico (ver Condiciones Generales de Trabajo) que nos permitiera calcular la diferente estabilidad termodinámica de los complejos hidruro **22** y **23** y de los dos derivados zirconacilo **21** y **24**. Para el estudio se eligió el complejo zirconacilo **21** como referencia para el cálculo de las energías relativas de los derivados presentes en el proceso de isomerización, asignándole a éste un valor de energía relativa  $E = 0$  kcal/mol. Así, se ha encontrado que mientras a los complejos intermedios **22** y **23** les corresponde una energía de +15 y +13 kcal/mol, respectivamente, los cálculos realizados para el derivado zirconacilo **24** permiten asignarle una energía de solamente

+4 kcal/mol. Estos valores de las energías relativas nos permiten establecer que el derivado **21** es el producto termodinámicamente más estable, lo que avala nuestros resultados experimentales.

### III.3.3. Reacción del complejo zirconacilo **21** con isocianuro.

Uno de los procesos más conocidos que sufren los enlaces M-C de derivados metaloceno del grupo 4 son las reacciones de inserción de moléculas orgánicas sencillas insaturadas. En los procesos de polimerización de olefinas, son las reacciones de inserción de dobles enlaces en el enlace M-alquilo de los complejos dialquilo metaloceno las responsables del crecimiento de la cadena. Por esta razón, nos propusimos estudiar el comportamiento del derivado zirconacilo **21** en presencia de sustratos insaturados como isocianuros,  $C\equiv NR$ , para comprobar que el orbital vacío presente en nuestros complejos tiene la capacidad de coordinar este tipo de sustratos y generar el crecimiento de la cadena alquílica.

La adición de un equivalente de  $C\equiv N(2,6-Me_2C_6H_3)$  sobre una disolución en tolueno del complejo **21** permite aislar, después de 5 días a 70 °C, el correspondiente derivado iminoacilo  $[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^tBu)\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2CH_2CH_2-\eta^1-CH_2-\eta^1-C\equiv N(2,6-Me_2C_6H_3)\}]$  (**25**), con un rendimiento del 87% (Esquema 32).

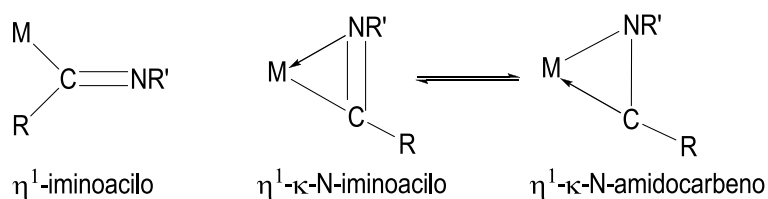


**Esquema 32.:** Reacción de inserción del complejo **21**

Este derivado ha sido caracterizado mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN, y mediante experimentos bidimensionales de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC y <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si HMBC, así como espectroscopia IR. El dato de análisis elemental obtenido se recoge en la parte experimental de este capítulo.

Una característica importante de este tipo de complejos es el modo de coordinación del ligando iminoacilo (Figura 13), que depende de la densidad electrónica y de la saturación coordinativa del centro metálico.





**Figura 13.:** Formas de coordinación  $\eta^1$  y  $\eta^1$ - $\kappa$ -N

La forma de coordinación  $\eta^1$  es común para los metales ricos en electrones y coordinativamente saturados, en los que el ligando se enlaza al centro metálico solamente a través del átomo de carbono. En cambio, para metales que no están coordinativamente saturados, el ligando se coordina como ligando quelato a través de los átomos de carbono y nitrógeno.

En nuestro caso, el centro metálico posee un orbital vacío apto para recibir la densidad electrónica del átomo de nitrógeno, de manera que el grupo dimetilfenilisocianuro se encuentra  $\eta^1$ - $\kappa$ -N coordinado al átomo de circonio. Esta disposición ha sido también avalada mediante espectroscopia IR, tal y como describimos a continuación.

### Caracterización espectroscópica

#### Espectroscopia IR

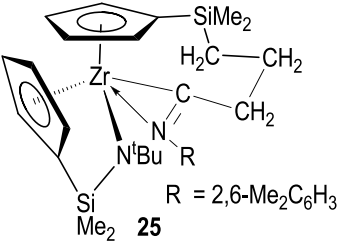
La vibración de tensión del enlace  $C\equiv N$  de  $C\equiv N(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  aparece a  $2118\text{ cm}^{-1}$ . El complejo **25** presenta una banda de absorción muy característica en el espectro IR, que corresponde a la vibración de tensión del enlace  $\nu(C=N)$  del grupo  $\eta^1$ - $\kappa$ -N-iminoacilo a  $1573\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra dentro del rango correspondiente para este tipo de complejos y que confirma la inserción del enlace triple  $C\equiv N$  en el enlace M-C.<sup>[25]</sup>

#### Espectroscopia de RMN

Los datos del espectro de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{29}\text{Si}$ -RMN del complejo **25** se recogen en la tabla 16.

El complejo **25** presenta ocho multipletes correspondientes a dos sistemas de espín ABCD asignados a los protones de los dos anillos ciclopentadienilo no equivalentes, cuatro singletes asignados a los grupos metilo no equivalentes de los dos sustituyentes  $-\text{SiMe}_2$  y un singlete correspondiente a los protones del grupo *tert*-butilo. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observa, para los sistemas amidosilciclopentadienilo y alquildimetilsilil-ciclopentadienilo ocho resonancias correspondientes a los ocho carbonos  $=\text{CH}$  de los anillos ciclopentadienilo junto con dos señales que se asignan, mediante experimentos de APT, a los carbonos *ipso* de los anillos.

Tabla 16.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del compuesto 25

$C_6D_6$			
	<b><math>^1H</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}C</math>-RMN</b>	<b><math>^{29}Si</math>-RMN</b>
$C_6H_3$	6.88 (s, 3H)	129.5, 129.3, 125.7 ( <i>m</i> -, <i>p</i> - $C_6H_3$ ) 131.1 (-, <i>ipso</i> -C)	
$C_5H_4$	6.78, 6.50, 5.96, 5.96, 5.96, 5.80, 5.78, 5.59 (m, 1H)	120.4, 120.3, 118.9, 117.7, 115.3, 113.8, 109.9, 103.8 114.3, 110.9 (-, <i>ipso</i> -C)	
<b>C-CH<sub>2</sub>-C</b>	2.24, 1.76 (m, 1H)	41.5	
<b>C-CH<sub>2</sub>-CN</b>	1.88, 1.61 (m, 1H)	20.4	
<b>Si-CH<sub>2</sub>-C</b>	0.84, 0.54 (m, 1H)	17.3	-6.7
<b>-C=N</b>	-	148.3	
<b>N(Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)</b>	2.01, 1.96 (s, 3H)	21.2, 20.8	
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.22 (s, 9H)	56.5 (-, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.3 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.64, 0.63 (s, 3H)	7.9, 3.9	-27.9
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.25, 0.08 (s, 3H)	1.3, -2.0	

Las cuatro señales que aparecen a campo más alto se asignan a los carbonos de los cuatro grupos metilo no equivalentes unidos a los dos átomos de silicio presentes en la molécula, mientras que el grupo *tert*-butilo aparece como dos resonancias, una de ellas asignada a los tres carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de dicho grupo.

Además, se observa la presencia, en el espectro de  $^1H$ -RMN, de seis multipletes a campo alto que se corresponden con tres señales en el espectro de  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC asignadas a la cadena alquílica. Tanto los desplazamientos químicos observados para estas señales en el espectro de  $^1H$ -RMN como los de aquellas que aparecen en el espectro de  $^{13}C$ -RMN, se encuentran desplazadas a campo más alto en relación a las señales observadas para la cadena alquílica del complejo 21. Adicionalmente, este complejo presenta en el espectro de  $^1H$ -RMN una señal ancha a  $\delta$  6.88 que se asigna a los tres protones del grupo fenilo del anillo 2,6-dimetilfeniliminoacilo,

que se asocia con tres señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para los seis carbonos del grupo fenilo a  $\delta$  129.5, 129.3 y 125.7. La señal que aparece a  $\delta$  131.1 se debe al carbono *ipso* del grupo fenilo. Los grupos metilo del fragmento 2,6-dimetilfeniliminoacilo aparecen como dos singletes a  $\delta$  2.01 y 1.96 asociados con dos señales en el espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC a  $\delta$  21.2 y 20.8. La principal característica del espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de esta especie es la presencia de una señal a  $\delta$  148.3 correspondiente al carbono *ipso* del grupo iminoacilo, que se encuentra dentro del intervalo esperado para carbonos iminoacíclicos y que concuerda bien con una coordinación  $\eta^1\text{-}\kappa\text{-N}$ .<sup>[26]</sup>

En el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, se observa para este complejo dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes. La señal observada a campo más bajo a  $\delta$  -6.7 se asocia con los protones asignados a los grupos  $-\text{SiMe}_2$  y  $-\text{Si-CH}_2$  a  $\delta$  0.25, 0.08 y 0.84 y 0.54, respectivamente, mientras que la señal que aparece a campo más alto a  $\delta$  -27.9, se correlaciona con los protones del grupo  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$  observados a  $\delta$  0.64 y 0.63.

### III.4. Conclusiones

1. La aplicación de diferentes métodos de síntesis no nos han permitido preparar derivados hidruro de titanio.
2. Se han preparado los nuevos complejos quirales hidruro *ansa*-amidosililciclopentadienilo con ligandos monosilil-ciclopentadienilo de circonio, **19** y **20**, por reacción de los correspondientes derivados cloro amidosililciclopentadienilo, **7** y **9**, con un agente capaz de ceder un hidruro,  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$ .
3. La misma reacción con el complejo de circonio **11** con un fragmento olefínico como sustituyente en un anillo ciclopentadienilo, ha permitido caracterizar uno de los intermedios de la isomerización del doble enlace. La formación del derivado zirconaciclo **21** como único producto de la reacción pone de manifiesto su mayor estabilidad termodinámica frente a la de los correspondientes complejos hidruro **22** y **23**.
4. El derivado hidruro **22**, observado como producto inicial de la reacción, sufre un proceso de isomerización intramolecular del grupo alildimetilsilil-ciclopentadienilo, que transcurre selectivamente hacia la formación del fragmento *trans*-1-propenildimetilsilil-ciclopentadienilo que se identifica inequívocamente en el complejo **23**. Sin embargo, ambos complejos no son estables y no pueden ser aislados como sustancias puras, sino

que en disolución evolucionan al compuesto zirconacilo **21**, más estable termodinámicamente.

5. Se ha observado que el derivado zirconacilo **21** tiene la capacidad de insertar una molécula de isocianuro con la formación del correspondiente derivado **25**.
6. Todos los complejos de circonio, que son quirales, han sido caracterizados estructuralmente en disolución mediante la aplicación de diferentes técnicas de RMN. Cuando los complejos se han aislado como sustancias puras se han podido caracterizar mediante análisis elemental. La caracterización del complejo **25** también se ha realizado mediante espectroscopia IR.

### III.5. Parte Experimental

#### Descripción de las preparaciones

##### Síntesis de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-k-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ (**19**)

Sobre una disolución del derivado **7** (0.08 g, 0.23 mmol) en THF (5 ml) y a  $-78^\circ\text{C}$ , se añade una disolución de  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  1M en tolueno (0.25 ml, 0.25 mmol). La disolución inicialmente amarilla se enturbia tras la adición. La mezcla se deja evolucionar a temperatura ambiente y se agita durante 2 horas más. Pasado este tiempo, se evapora el THF, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado blanco de  $\text{NaCl}$  de la disolución amarilla. La evaporación a vacío de esta disolución permite obtener un sólido amarillo aceitoso, que se identifica como el derivado **19** (0.07 g, 0.21 mmol, 91% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ZrSiN}$ : C, 54.80; H, 7.20; N, 4.00. Obtenido: C, 55.43; H, 7.53; N, 3.77.

##### Síntesis de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-k-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{H}]$ (**20**)

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el derivado **19**, la reacción del complejo **9** (0.28 g, 0.61 mmol) con  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  1M en tolueno (0.68 ml, 0.68 mmol) permite obtener, tras 12 horas a temperatura ambiente, un aceite beis, que se identifica como el complejo **20** (0.22 g, 0.52 mmol, 85% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{ZrSi}_2\text{N}$ : C, 54.01; H, 7.89; N, 3.32. Obtenido: C, 52.55; H, 8.46; N, 2.80.

### Síntesis de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2)]$ (**21**)

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el derivado **19**, la reacción del derivado **11** (0.16 g, 0.33 mmol) con  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  1M en tolueno (0.36 ml, 0.36 mmol) permite obtener, después de 48 horas a temperatura ambiente o, alternativamente, después de 12 horas a 50 °C, un aceite amarillo, que se identifica como el compuesto **21** (0.11 g, 0.24 mmol, 73% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{ZrSi}_2\text{N}$ : C, 56.18; H, 7.87; N, 3.12. Obtenido: C, 55.59; H, 7.56; N, 3.71.

### Preparación de la muestra para el estudio espectroscópico de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{H}]$ (**22**)

Sobre una disolución en  $\text{THF-}d_8$  (0.75 mL) del derivado **11** (0.10 g, 0.21 mmol) se añaden 1.1 equivalentes de  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  1M en tolueno (0.23 ml, 0.23 mmol) y la mezcla de reacción se deja evolucionar 1 hora a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se observa la formación de una mezcla de los compuestos **21** y **22** en una proporción 1:1, de la que es posible caracterizar espectroscópicamente el derivado **22**.

### Preparación de la muestra para el estudio espectroscópico de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\text{H})]$ (**23**)

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el derivado **22**, sobre una disolución en  $\text{THF-}d_8$  (0.75 mL) del derivado **11** (0.08 g, 0.16 mmol) se añaden 1.1 equivalentes de  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  1M en tolueno (0.18 ml, 0.18 mmol) y la mezcla de reacción se deja evolucionar 4-5 horas a temperatura ambiente para obtener una mezcla de los complejos **21**, **22** y **23** en una proporción 5:2:1.5, respectivamente, de la que es posible caracterizar espectroscópicamente el derivado **23**.

### Síntesis de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{-}\eta^1\text{-C}=\kappa\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))]$ (**25**)

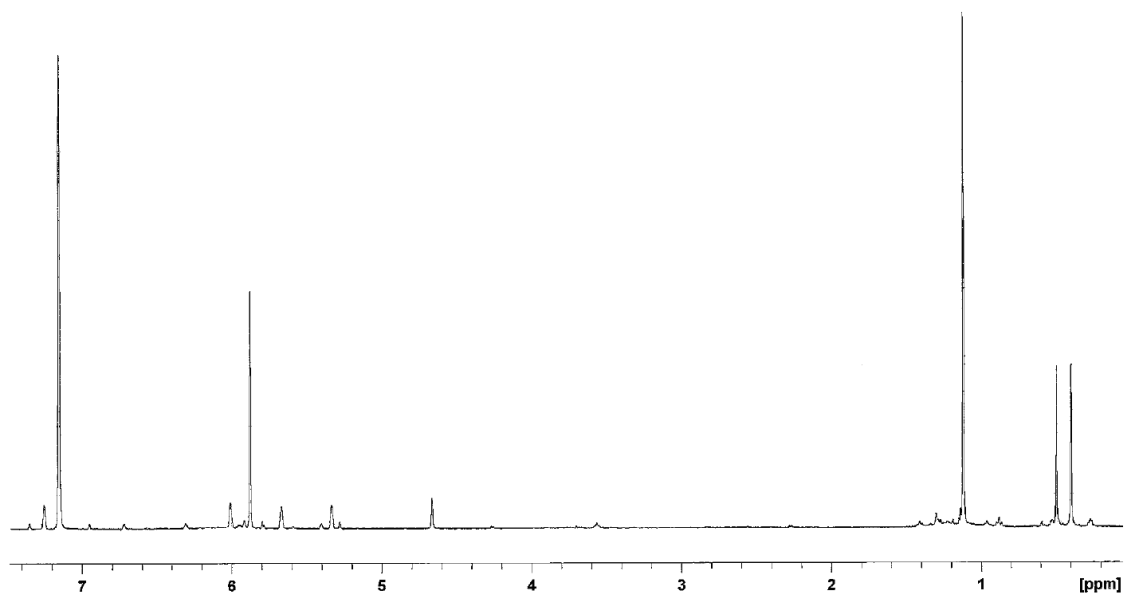
Sobre una disolución del complejo **21** (0.13 g, 0.28 mmol) en tolueno (5 ml), a temperatura ambiente, se añade  $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.04 g, 0.32 mmol). La mezcla de reacción se pone a calentar a 70 °C y se deja evolucionar bajo agitación durante 5 días para obtener una disolución marrón. Pasado este tiempo, se evapora a presión reducida el tolueno y se obtiene una espuma marrón, que se identifica como la especie **25** (0.14 g, 0.24 mmol, 87% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{30}H_{44}ZrSi_2N_2$ : C, 62.1; H, 7.66; N, 4.83. Obtenido: C, 62.1; H, 6.75; N, 5.1.

## Espectros

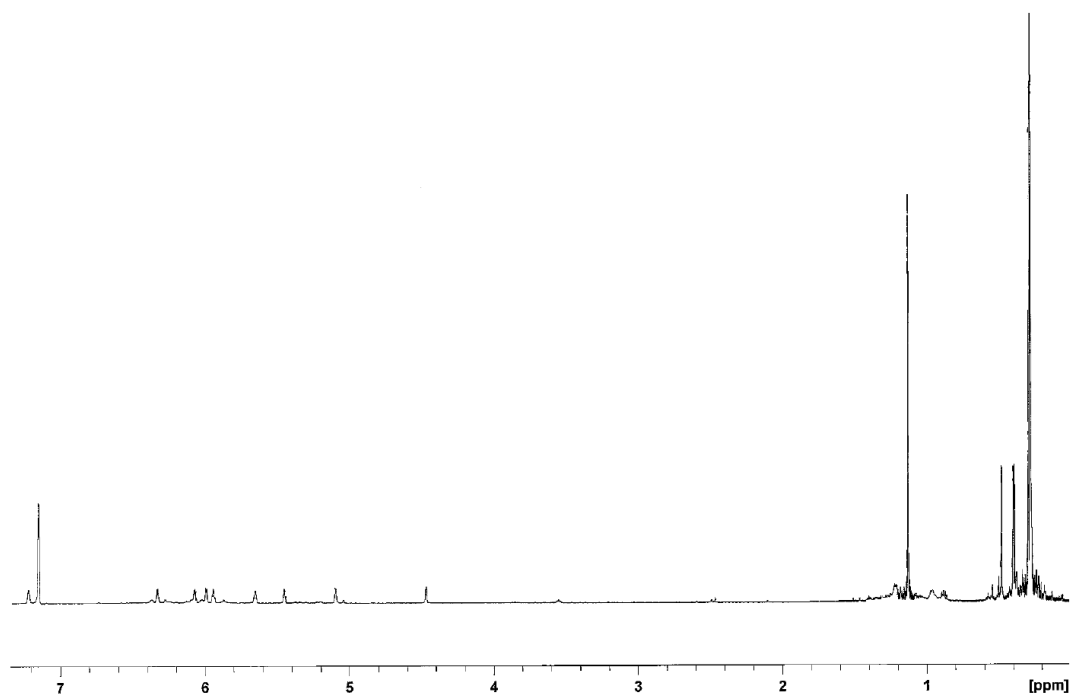
$[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^tBu)(\eta^5-C_5H_5)H]$  **19**

$^1H$ -RMN  $C_6D_6$



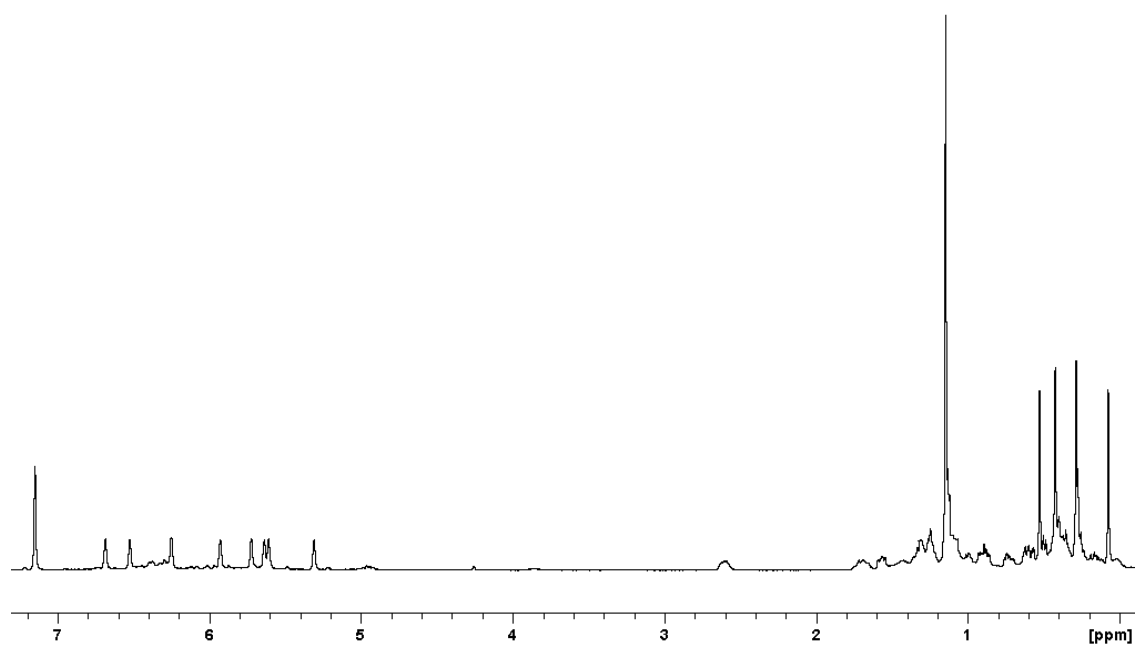
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{H}]$  **20**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



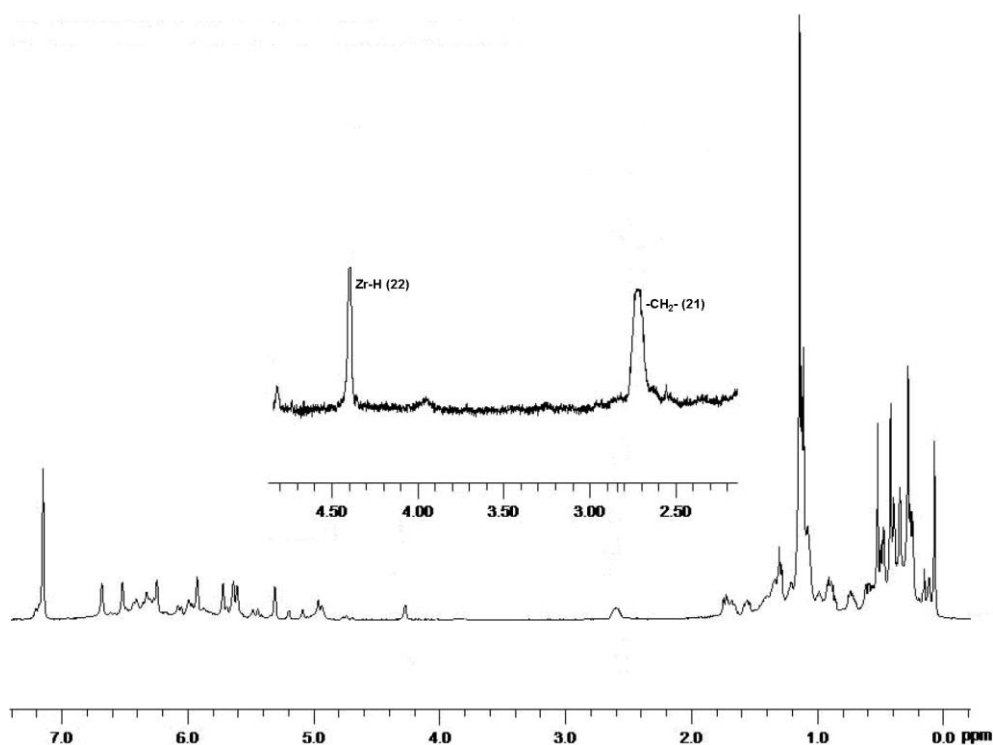
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2)]$  **21**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



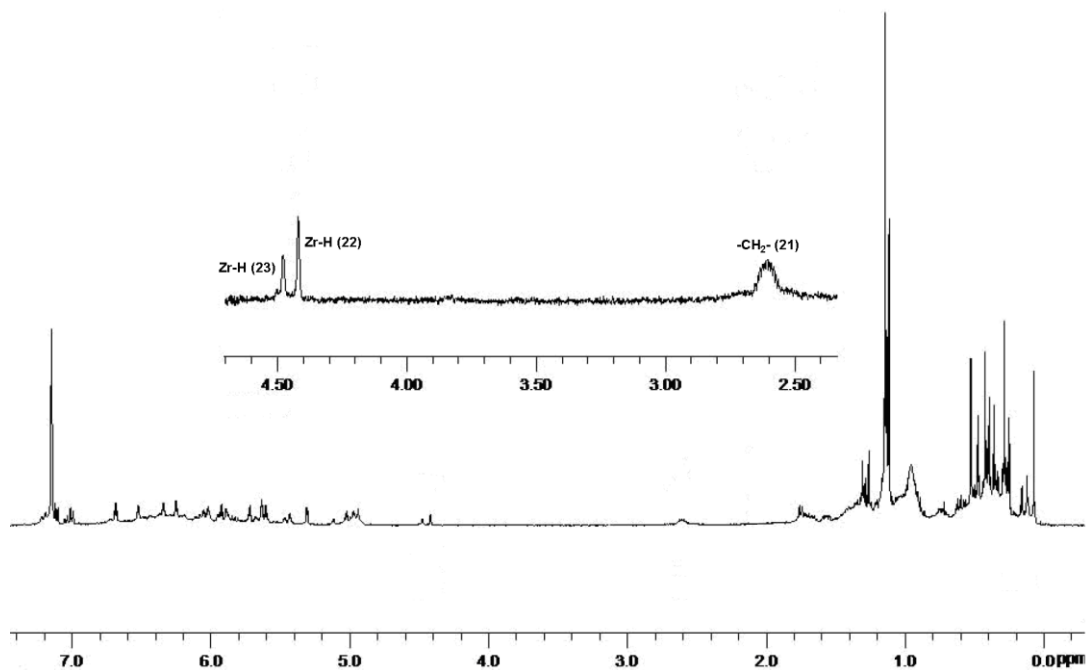
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2)]$  **21** y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{H}]$  **22**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

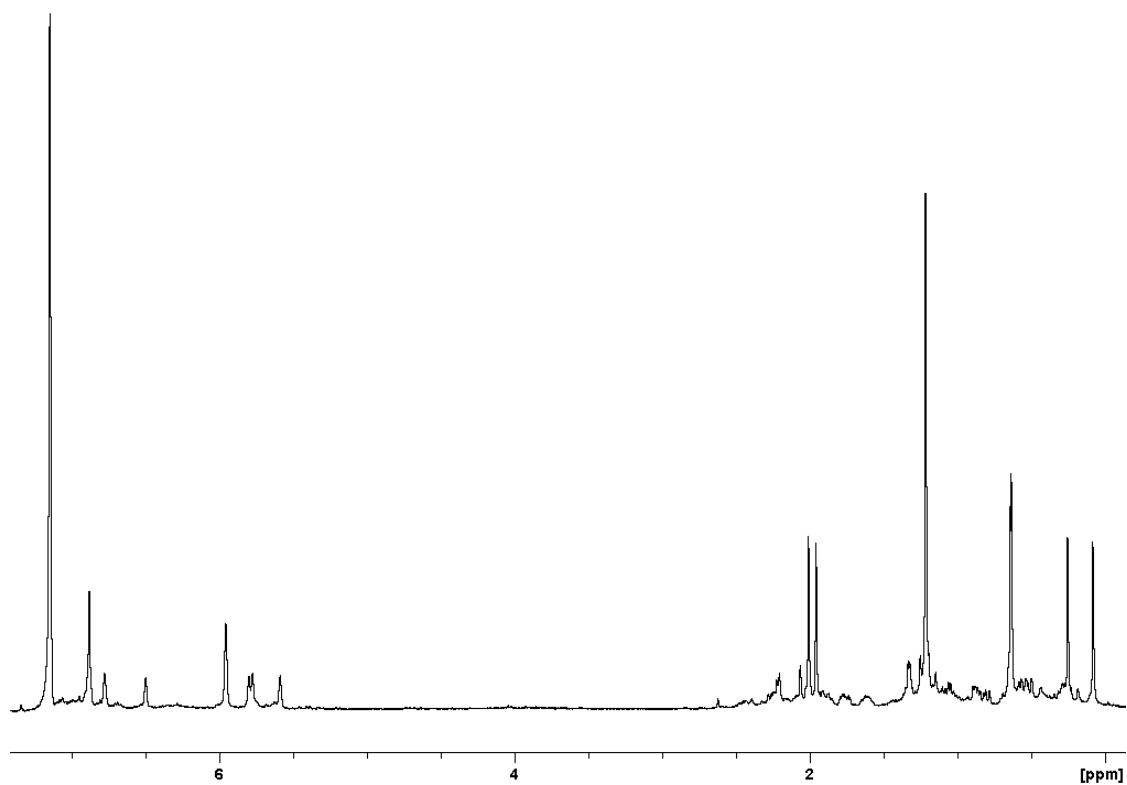


$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2)]$  **21**,  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{H}]$  **22** y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3))\text{H}]$  **23**

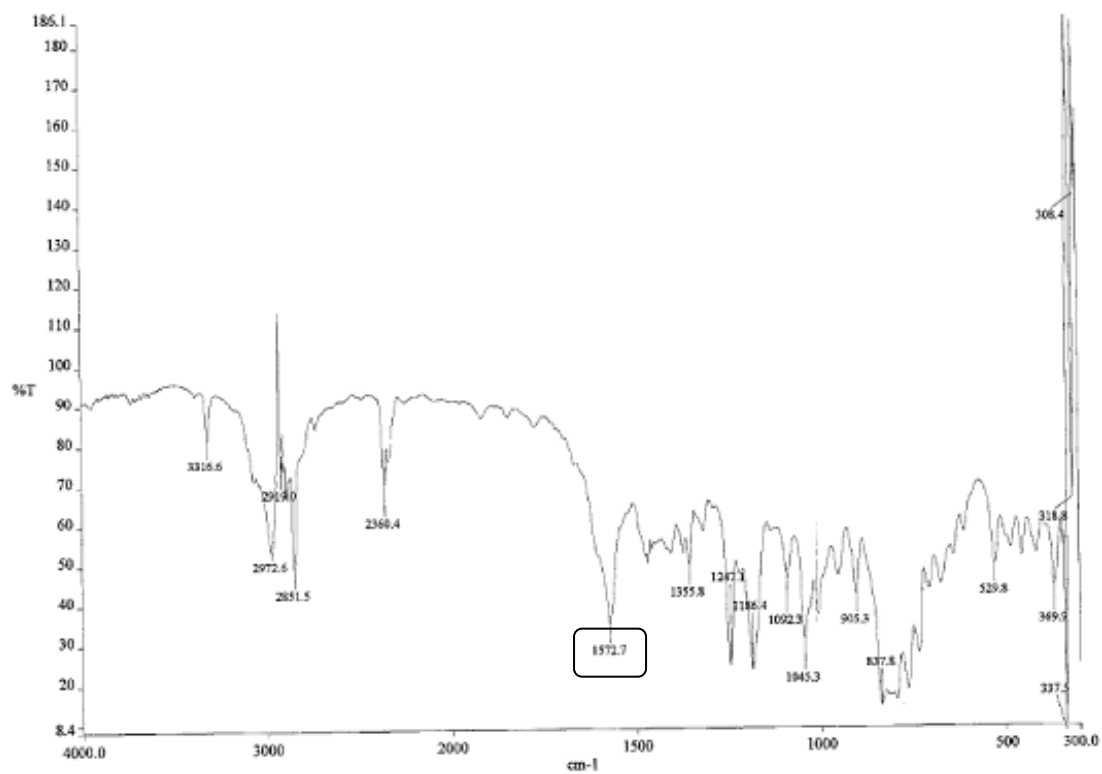
$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$





$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

IR Nujol



## III.6. Bibliografía

- [1] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals* **1994**, Second Edition, Wiley-Interscience, p. 60.
- [2] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; W. E. Piers, *Chem., Eur. J.* **1998**, *4*, 13; R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [3] A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1262.
- [4] M. H. Prosenc, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1997**, *16*, 3889; P. D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11578; D. B. Grotjahn, C. R. Larsen, J. L. Gustafson, R. Nair, A. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9592; K. Tanaka, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Vol. 10* (Eds.: R. H. Crabtree, D. M. Mingos), Elsevier, Oxford, UK, **2007**, p. 71; R. J. Keaton, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9070; T. C. Morrill, C. A. D'Souza, *Organometallics* **2003**, *22*, 1626.
- [5] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1994**, *13*, 1548; C. T. Aitken, J.-P. Barry, F. Gauvin, J. F. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, *Organometallics* **1989**, *8*, 1732; Y. Mu, C. T. Aitken, B. Cote, J. F. Harrod, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 264; H.-G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047.
- [6] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059.
- [7] P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 405.
- [8] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunuel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74.
- [9] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2716.
- [10] D. M. Roddick, M. D. Fryzuk, P. F. Seidler, G. L. Hillhouse, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, *4*, 97; M. Horacek, P. Stepnicka, J. Kubista, K. Fejfarova, R. Gyepes, K. Mach, *Organometallics* **2003**, *22*, 861; J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2241; P. J. Chirik, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, *24*, 5407.
- [11] P. J. Chirik, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, *18*, 1873.
- [12] S. Couturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C61.
- [13] H. Lee, P. J. Desrosiers, I. Guzei, A. L. Rheingold, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3255; P. J. Chirik, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2001**, *20*, 534; J. L. Petersen, S. B. Jones, *Organometallics* **1985**, *4*, 966; A.-M. Larssonneur, R. Choukroun, J. Jaud, *Organometallics* **1993**, *12*, 3216; K. P. Reddy, J. L. Petersen, *Organometallics* **1989**, *8*, 547; T. Cuenca, M. Galakhov, E. Royo, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 33.
- [14] L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7701; J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6229; P. Courtot, R. Pichon, J. Y. Salaun, L. Toupet, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 127; F. Soleil, R. Choukroun, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2938; J. A. Pool, C. A. Bradley, P. J. Chirik, *Organometallics* **2002**, *21*, 1271.
- [15] J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2046.
- [16] B. Kautzner, P. C. Wailes, H. Weigold, *Chem. Commun.* **1969**, 1105.
- [17] A. K. Fischer, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 149; H. H. Brintzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6182; S. I. Troyanov, H. Antropiusova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 49.
- [18] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.

- [19] E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435; J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2980; J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239.
- [20] F.-C. Liu, J.-H. Chen, S.-C. Chen, K.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 291.
- [21] G. Martínez, P. Royo, *Organometallics* **2005**, *24*, 4782; C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 445.
- [22] A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424.
- [23] N. R. Davis, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1967**, *17*, 83; C. W. Bird, *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, Academic Press, New York **1967**, 67; M. Orchin, *Advan. Catal. Relat. Subj.* **1966**, *16*, 1; C. A. Tolman, *In Transition Metal Hydrides*, E. L. Muetterties, Ed., Marcel Dekker, New York **1971**, *1*, chapter 6.
- [24] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2272; R. Cramer, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3491; R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1633; C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2248.
- [25] L. P. Spencer, M. D. Fryzuk, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5788.
- [26] C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962.



## Capítulo IV

### **Síntesis y Caracterización de Complejos Alquilo Amidosililciclopentadienilo de Titanio y Circonio con un Anillo Ciclopentadienilo Mono- y Di-Sustituido**

---

#### IV.1. Introducción y Antecedentes

#### IV.2. Objetivos

#### IV.3. Discusión de Resultados

IV.3.1. Preparación y caracterización de complejos alquilo amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituidos

IV.3.2. Preparación y caracterización de complejos alquilo amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos disilil-ciclopentadienilo

IV.3.3. Reacciones de isomerización intramolecular del grupo alildimetilsilil-ciclopentadienilo.

#### IV.4. Conclusiones

#### IV.5. Parte Experimental

#### IV.6. Bibliografía



## IV.1. Introducción y Antecedentes

Los complejos alquilo de metales de transición son catalizadores o precatalizadores de gran importancia en diferentes procesos de transformación de sustratos orgánicos. En concreto, los complejos alquilo de metales del grupo 4 son bien conocidos por su aplicación en procesos catalíticos como la polimerización de olefinas,<sup>[1-4]</sup> la deshidropolimerización de silanos<sup>[5]</sup> o la funcionalización (hidrosililación<sup>[6]</sup> e hidroaminación,<sup>[7]</sup> entre los más relevantes) de sustratos insaturados de diferente naturaleza.<sup>[2, 8]</sup>

El grupo alquilo en los complejos de metales de transición se comporta como un ligando con un enlace  $\sigma$  fuerte. Estos complejos metal-alquilo son proclives a descomponerse mediante procesos de eliminación de hidrógeno- $\beta$ . Los grupos alquilo que no tienen hidrógenos en  $\beta$  normalmente forman complejos relativamente estables, como también lo hacen aquellos con grupos alquilo muy voluminosos ( $-\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ). La descomposición a través de procesos de eliminación de hidrógeno- $\alpha$ , con formación de complejos metal-hidruro-carbeno, es menos común.<sup>[9]</sup>

Los métodos de síntesis de derivados alquilo de metales de transición, se basan en reacciones de metátesis entre los correspondientes derivados haluro y distintos tipos de agentes alquilantes, tales como derivados organolitio, organomagnesiano, o complejos alquilo de aluminio o zinc. Teniendo en cuenta la reactividad que presentan estos agentes alquilantes, se puede establecer la siguiente ordenación:  $\text{LiR} > \text{MgR}_2$ ,  $\text{MgXR} > \text{AlR}_3 > \text{ZnR}_2$ . Por esta razón, los compuestos alquilo de aluminio,  $\text{AlR}_3$  o los de zinc,  $\text{ZnR}_2$ , se utilizan con frecuencia para realizar alquilaciones parciales<sup>[10]</sup> en derivados con más de un enlace M-X (X = haluro). La capacidad alquilante de estos agentes es más suave que la de los correspondientes derivados alquilo de litio,  $\text{LiR}$ . Además, a diferencia de estos últimos, y junto a los compuestos magnesiano,  $\text{MgR}_2$ , y a los derivados de Grignard,  $\text{MgXR}$ , son agentes reductores menos intensos y por ello su utilización es recomendable cuando se trabaja con compuestos haluro de metales en alto estado de oxidación, particularmente para titanio.

Por otro lado, son interesantes los complejos ciclopentadienilo alquilo de metales de los primeros grupos de transición que además presentan sustituyentes reactivos en los anillos ciclopentadienilo. En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha descrito una serie de complejos de metales de los grupos 4, 5 y 6 que tienen el ligando alildimetilsilil-

ciclopentadienilo y se ha estudiado el distinto comportamiento que posee el fragmento olefínico en estas especies dependiendo de la naturaleza metálica y del enlace M-X (X = H, alquilo).<sup>[11-16]</sup>

En complejos de metales del grupo 4,<sup>[11, 12, 14, 15]</sup> deficientes electrónicamente, se ha observado la coordinación de la olefina al centro metálico, como por ejemplo, en derivados catiónicos, contribuyendo a la estabilización de la especie catiónica. En algún caso<sup>[12, 15]</sup> se ha observado incluso la inserción del fragmento alílico en el enlace M-C, como ocurre en el derivado dibencilo,  $[\text{Hf}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  que por reacción con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  da lugar a la especie catiónica  $[\text{Hf}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\}][(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .<sup>[11]</sup>

Los complejos de metales del grupo 5 de fórmula general  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cl}_2]$  (M = Nb, R = H; M = Ta, R = H, Me), reaccionan con agentes alquilantes para dar lugar a los correspondientes derivados cloro alquilo  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{ClR}']$  (M = Nb, R = H; M = Ta, R = H, Me; R' = Me,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), que evolucionan posteriormente, mediante la eliminación de alcano, para formar derivados en estado de oxidación III. Estos complejos permiten la coordinación de la olefina al centro metálico para formar los correspondientes derivados  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cl}]$  (M = Nb, R = H; M = Ta, R = H, Me; R' = Me,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ).<sup>[16]</sup>

Los complejos hidruro del grupo 6 de fórmula  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)(\text{CO})_3\text{H}]$  (M = Mo, W) son capaces de isomerizar el grupo alilo del ligando alildimetilsilil-ciclopentadienilo, para generar, selectivamente, el fragmento *trans*-1-propenildimetilsililo. Este hecho confirma la coordinación de la olefina al centro metálico en intermedios ciclopentadienilo hidruro dicarbonilo metálicos.<sup>[13]</sup>

Todos estos comportamientos distintos observados para complejos de metales de los grupos 4, 5 y 6 comparten procesos de reacciones de coordinación de la olefina al centro metálico, posterior inserción del enlace M-X (X = H, alquilo) en el doble enlace C=C, y en el caso de los derivados hidruro de Mo y W, la eliminación de un hidrógeno-β al centro metálico. Estos procesos forman parte fundamental de los mecanismos por los que transcurren las reacciones de isomerización y polimerización de olefinas en los catalizadores metalloceno del grupo 4 tipo Ziegler-Natta y permiten concluir que en estos derivados, la presencia de una olefina contribuye a la estabilización de las especies activas intermedias, y al estudio de los mecanismos que implican estos procesos.<sup>[11, 12, 14-16]</sup>



## IV.2. Objetivos

En base a los antecedentes descritos, nos propusimos estudiar nuevos complejos alquilo amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio, que además quedasen estabilizados por la coordinación de un anillo ciclopentadienilo adicional con uno o varios sustituyentes alquil- o alquenil-sililo. Estos derivados con un solo enlace M-X (X = H, alquilo), podrían presentar procesos novedosos en cuanto a su comportamiento químico, debido a la presencia de la olefina como sustituyente en el anillo ciclopentadienilo. Su estudio puede aportar informaciones importantes acerca de diferentes procesos catalíticos de transformación de olefinas.

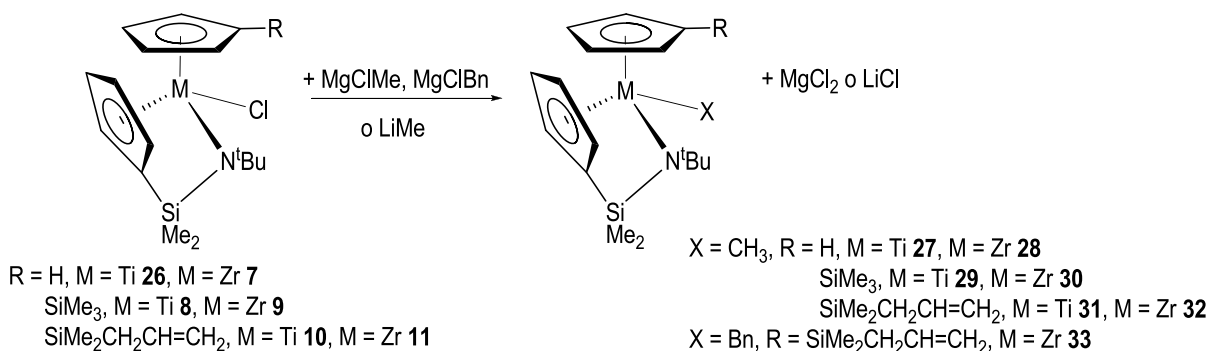
## IV.3. Discusión de Resultados

### IV.3.1. Preparación y caracterización de complejos alquilo amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio con ligandos ciclopentadienilo mono-sustituídos

#### Preparación de los complejos

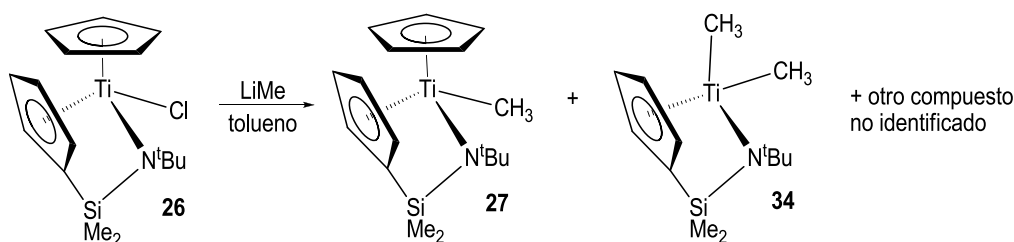
El método de síntesis utilizado para la obtención de los complejos monoalquilo amidosililciclopentadienilo se basa en la reacción de los complejos cloro **7-11** y **26**<sup>[17]</sup> con agentes alquilantes de uso común como son los reactivos de Grignard o los derivados organolitados.

El tratamiento de los complejos cloro amidosililciclopentadienilo de titanio y circonio **7-11** y **26** con 1.2 equivalentes de MgClMe(THF)<sub>2</sub>, MgClBn o LiMe en tolueno, THF o dietiléter, conduce a la formación de los correspondientes derivados monoalquilo  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{X}]$  (X = CH<sub>3</sub>, R = H, M = Ti (**27**), M = Zr (**28**); R = SiMe<sub>3</sub>, M = Ti (**29**), M = Zr (**30**); R = SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, M = Ti (**31**), M = Zr (**32**); X = Bn, R = SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, M = Zr (**33**)) tal y como se representa en el esquema 33.



**Esquema 33.: Preparación de los complejos 27-33**

Cuando se hace la reacción del complejo **26** con LiMe en tolueno y a temperatura ambiente, se observa tras 3 horas de reacción, la formación de una mezcla del correspondiente derivado metilo **27**, el derivado dimetilo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2] (\mathbf{34})^{[17]}$  y otra especie que no ha podido ser caracterizada, en proporción 1:0.3:0.25 (Esquema 34).



**Esquema 34.: Reacción de alquilación del complejo 26 con LiMe**

Un resultado análogo ha sido descrito por Chen en la reacción del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$  con LiMe, observando la formación de los derivados metilo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CH}_3]$  y dimetilo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2]^{[4]}$

Estos inconvenientes se solventan cuando la reacción de síntesis del complejo metilo **27** se realiza con un agente alquilante más suave como el derivado de Grignard, MgClMe (3M en THF). En estas condiciones, se observa que cuando la reacción se lleva a cabo a partir de disoluciones en THF de MgClMe y el complejo cloro de titanio **26**, se evita la formación del derivado dimetilo **34** pero se siguen detectando, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, las señales correspondientes a la especie no caracterizada. Con la idea de controlar estrictamente la estequiometría del proceso, se aisló el aducto  $\text{MgClMe}(\text{THF})_2$  por evaporación de la disolución en THF del MgClMe (3M en THF), que se obtiene como un sólido blanco. En la reacción de **26** y  $\text{MgClMe}(\text{THF})_2$  en estequiometría 1:1.2, se aísla, como único producto de reacción y con rendimientos del 93%, el derivado metilo **27**.

Debido a este comportamiento, la síntesis del resto de las especies metilo de titanio, **29** y **31**, se llevó a cabo a través de la reacción de los correspondientes complejos cloro de titanio **8** y **10** con  $\text{MgClMe}(\text{THF})_2$ , en análogas condiciones, obteniendo rendimientos de 86 y 80%, respectivamente.

El tratamiento de los derivados de circonio **9** y **11** con  $\text{MgClMe}(\text{THF})_2$  en THF o en tolueno, conduce siempre a la mezcla de las especies metilo **30** o **32** con los correspondientes productos de partida, **9** o **11**, respectivamente, no pudiéndose, ni aún a temperaturas de reacción de 70 °C, aislar los derivados metilo como únicos productos de reacción. Estos inconvenientes se evitan al utilizar un reactivo alquilante más eficaz, como el LiMe, con el que se consiguen aislar los derivados **30** y **32** como productos únicos de la reacción, con rendimientos del 92 y 88%, respectivamente.

En los casos en los que se emplea  $\text{MgClMe}(\text{THF})_2$ , las reacciones se realizaron en la caja seca, mezclando como sólidos el reactivo alquilante y los complejos cloro **7**, **8**, **10** o **26**, y adicionando THF o tolueno como disolvente. Las reacciones con disoluciones de LiMe (1.5M en dietiléter) o  $\text{MgClBn}$  (2M en THF) se han realizado en la línea de vacío-argón, añadiendo el reactivo alquilante sobre una disolución de los complejos cloro **9** o **11** en dietiléter o THF, respectivamente.

Los compuestos **27-33** se aíslan con rendimientos iguales o superiores al 80%, los complejos de titanio **27**, **29** y **31** como aceites de color verde anaranjado y los complejos de circonio **30**, **32** y **33** como aceites de color naranja o marrón, mientras que el derivado **27** se aísla como una espuma amarilla. Los derivados **27-30** se pueden guardar en la caja seca o bajo atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo, mientras que las especies con el ligando alildimetilsilil-ciclopentadienilo, **31** y **33** se alteran con el tiempo incluso guardados en la caja seca. El derivado metilo **32** evoluciona después de tres semanas hacia la formación de otro compuesto, cuya naturaleza comentaremos más adelante.

### Caracterización espectroscópica

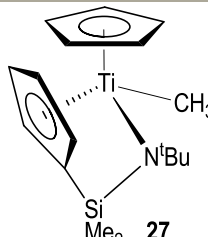
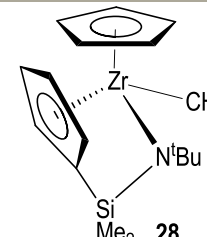
Todos los complejos han sido caracterizados mediante análisis elemental y las técnicas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN y TOCSY 1D, completadas con experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. Los datos espectroscópicos de cada uno de estos complejos se recogen y se comentan a continuación. Los datos de análisis elementales obtenidos para estos derivados se recogen en la parte experimental de este capítulo.

Al igual que los correspondientes derivados cloro ya descritos en el capítulo II, cualquiera de los complejos alquilo mencionados en el apartado anterior presentan un centro metálico estereogénico.

Así, los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos alquilo de titanio y circonio **27-33**, cuyos datos se recogen en las tablas 17-21 muestran, para el grupo amidosililciclopentadienilo, un sistema de espín ABCD asignado a los protones del anillo ciclopentadienilo, dos singletes correspondientes a cada uno de los grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio puente junto con un singlete correspondiente a los protones del grupo *terc*-butilo. En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de estas especies se observan, para este sistema amidosililciclopentadienilo, cuatro resonancias correspondientes a los cuatro carbonos secundarios del anillo ciclopentadienilo junto con una señal que se asigna al carbono *ipso* del anillo. Las dos señales que aparecen a campo alto se asignan a los carbonos de los dos grupos metilo no equivalentes unidos al átomo de silicio mientras que el grupo *terc*-butilo aparece como dos resonancias, una de ellas asignada a los tres carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de dicho grupo.

Para los compuestos **27** y **28** (Tabla 17), los protones equivalentes del segundo anillo ciclopentadienilo se observan como un singlete que se desplaza a campo más alto respecto a los observados en los derivados cloro que puede relacionarse con una mayor densidad electrónica del anillo como consecuencia de la sustitución de un entorno M-Cl por otro M-CH<sub>3</sub>.

**Tabla 17.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm) de los compuestos **27** y **28**

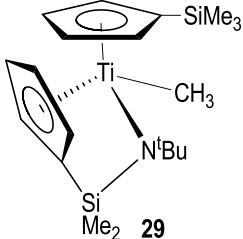
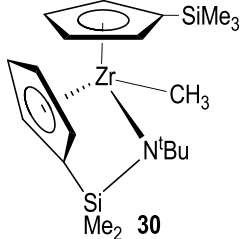
				
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>				
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.60, 5.58, 5.50, 5.39 (m, 1H)	127.2, 121.4, 115.4, 107.4 109.5 (–, <i>ipso</i> -C)	6.52, 5.86, 5.56, 5.58 (m, 1H)	123.6, 116.7, 115.2, 108.4 110.7 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub></b>	5.64 (s, 5H)	111.0	5.77 (s, 5H)	110.2
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.20 (s, 9H)	61.5 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 35.7 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	1.12 (s, 9H)	57.4 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.1 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.54, 0.34 (s, 3H)	4.5, 3.4	0.48, 0.35 (s, 3H)	5.1, 3.0
<b>M-CH<sub>3</sub></b>	0.41 (s, 3H)	30.0	0.10 (s, 3H)	19.8

Adicionalmente, se observa una señal en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN, asignada al grupo metilo unido al metal gracias a los espectros bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  RMN. El desplazamiento químico al que aparece esta señal se ve afectado por la naturaleza del metal al que se encuentra unido. Así, la señal en el caso del complejo de titanio se observa a campo más bajo,  $\delta$  0.41 (**27**), que la asignada al compuesto de circonio,  $\delta$  0.10 (**28**), que demuestra la mayor acidez de Lewis del átomo de titanio. Estas señales de  $^1\text{H}$ -RMN se correlacionan en los espectros de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las observadas a  $\delta$  30.0 (**27**) y 19.8 (**28**), respectivamente.

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos alquilo **29-33**, cuyos datos se recogen en las tablas 18-21, se observan para el ligando ciclopentadienilo monosilil-sustituido, cuatro multipletes correspondientes a un sistema de espín ABCD asignado a los protones del anillo ciclopentadienilo, que se corresponden en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN con cuatro señales para los carbonos secundarios del anillo junto con una resonancia que se asigna, mediante experimentos APT de  $^{13}\text{C}$ , al carbono *ipso* del anillo.

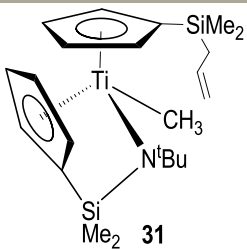
Los complejos **29** y **30** (Tabla 18) presentan además de este juego de señales, un singlete correspondiente a los tres grupos metilo equivalentes del grupo  $-\text{SiMe}_3$ , más la señal típica para el grupo metilo unido al metal. Ésta se encuentra, como era de esperar, a campo más bajo en el derivado de titanio,  $\delta$  0.47 (**29**), que en el de circonio,  $\delta$  0.13 (**30**), y se correlacionan en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las señales a  $\delta$  29.7 (**29**) y 19.6 (**30**), respectivamente.

Tabla 18.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm) de los compuestos **29** y **30**

$\text{C}_6\text{D}_6$				
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.61, 6.09, 6.04, 5.98, 5.78, 5.78, 5.69, 5.61 (m, 1H)	128.1, 122.2, 120.4, 118.7, 115.6, 114.9, 114.4, 107.3, 113.7, 109.1 (–, <i>ipso</i> -C)	6.56, 6.20, 6.09, 6.09, 5.94, 5.92, 5.81, 5.81 (m, 1H)	124.5, 120.5, 117.4, 116.1, 115.3, 114.6, 114.0, 108.3, 115.1, 110.4 (–, <i>ipso</i> -C)
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	1.24 (s, 9H)	62.6 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 35.6 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	1.18 (s, 9H)	57.7 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 36.0 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
$\text{SiMe}_2\text{-N}$	0.55, 0.37 (s, 3H)	4.7, 3.1	0.54, 0.41 (s, 3H)	5.3, 2.9
$\text{SiMe}_3$	0.15 (s, 9H)	0.95	0.18 (s, 9H)	1.02
$\text{M-CH}_3$	0.47 (s, 3H)	29.7	0.13 (s, 3H)	19.6

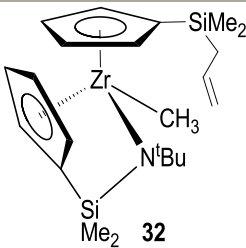
Los derivados metilo **31** y **32** (Tablas 19 y 20) y el complejo bencilo **33** (Tabla 21) que poseen un sustituyente alildimetilsililo en el anillo ciclopentadienilo, muestran, junto con dos singletes asignados a los grupos metilo no equivalentes del grupo -SiMe<sub>2</sub> el juego de señales propio del sustituyente alilo, que se ha comentado anteriormente para los derivados cloro en el capítulo II, y que se resumen en las correspondientes tablas.

**Tabla 19.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del complejo **31**

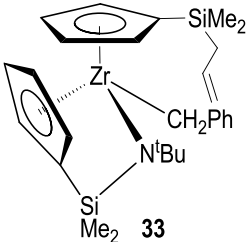
<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>		
	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.60, 6.06, 6.06, 5.95, 5.80, 5.77, 5.68, 5.60 (m, 1H)	128.1, 122.3, 120.4, 118.8, 115.7, 114.5, 114.4, 107.4, 112.3, 109.2 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH=</b>	5.75 (m, 1H, <sup>trans</sup> $J_{HH}$ = 26, <sup>cis</sup> $J_{HH}$ = 9, <sup>3</sup> $J_{HH}$ = 8)	135.6
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.93, 4.91 (dd, 1H, <sup>trans</sup> $J_{HH}$ = 26, <sup>cis</sup> $J_{HH}$ = 9, <sup>2</sup> $J_{HH}$ = 17)	114.3
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.57 (d, 2H, <sup>3</sup> $J_{HH}$ = 8)	26.4
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.23 (s, 9H)	62.7 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 35.5 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.54, 0.37 (s, 3H)	4.7, 3.1
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.19, 0.13 (s, 3H)	–1.7, –2.0
<b>Ti-CH<sub>3</sub></b>	0.46 (s, 3H)	29.7

Además, las especies **31** y **32** presentan un singlete para el grupo metilo unido al metal, que se observa a  $\delta$  0.46 (**31**) y 0.11 (**32**) y se correlaciona en el espectro bidimensional de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC con la resonancia a  $\delta$  29.7 (**31**) y 19.7 (**32**), respectivamente.

Tabla 20.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) del compuesto **32**

<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>		
	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.55, 6.22, 6.08, 6.07, 5.97, 5.92, 5.81, 5.80 (m, 1H)	124.5, 120.7, 117.5, 116.2, 115.3, 114.7, 113.7, 108.4, 113.6, 110.4 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH=</b>	5.72 (m, 1H, <sup>trans</sup> $J_{HH}$ = 16, <sup>cis</sup> $J_{HH}$ = 10, <sup>3</sup> $J_{HH}$ = 8)	135.5
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.92, 4.90 (d, 1H, <sup>trans</sup> $J_{HH}$ = 16, <sup>cis</sup> $J_{HH}$ = 10)	114.4
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.59 (d, 2H, <sup>3</sup> $J_{HH}$ = 8)	26.3
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.17 (s, 9H)	57.7 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.54, 0.41 (s, 3H)	5.2, 2.9
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.22, 0.18 (s, 3H)	–1.5, –1.9
<b>Zr-CH<sub>3</sub></b>	0.11 (s, 3H)	19.7

El derivado bencilo **33** (Tabla 21) presenta además de las resonancias correspondientes al grupo alildimetilsilil-ciclopentadienilo, dos dobletes en el espectro de protón a  $\delta$  2.50 y 1.98 que se corresponden con una señal en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a  $\delta$  49.2 y que se asigna a los protones diastereotópicos del grupo metilénico del sustituyente bencilo. Se observan también tres señales a campo bajo correspondientes al grupo fenilo a  $\delta$  7.28, 7.10 y 6.93 en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN y que se relacionan en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN con las resonancias a  $\delta$  129.0, 127.2 y 121.7 asignadas a los carbonos secundarios, más una señal a  $\delta$  155.9 para el carbono *ipso*. El valor de la constante de acoplamiento del doblete asignado al grupo metilénico,  $^2J_{HH}$  = 10 Hz, es acorde con los valores encontrados para este tipo de especies<sup>[11, 12, 14, 18]</sup> y, junto con el desplazamiento a campo bajo del carbono *ipso* del grupo fenilo, avala una disposición  $\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph}$  del grupo bencilo en disolución.<sup>[3, 19]</sup>

<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>		
	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	7.28 (dd, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7, <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7.10 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7, <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 6.93 (t, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8, <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	129.0 ( <i>m</i> -) 127.2 ( <i>o</i> -) 121.7 ( <i>p</i> -) 155.9 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.28, 6.12, 6.05, 6.02, 5.86, 5.79, 5.77, 5.74 (m, 1H)	125.7, 109.6, 121.5, 118.5, 116.6, 116.2, 116.1, 114.7, 113.4, 111.4 (–, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH=</b>	5.66 (m, 1H, <sup>trans</sup> J <sub>HH</sub> = 18, <sup>cis</sup> J <sub>HH</sub> = 11, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8)	135.2
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.92, 4.89 (d, 1H, <sup>trans</sup> J <sub>HH</sub> = 18, <sup>cis</sup> J <sub>HH</sub> = 11)	114.6
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.56 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8)	26.2
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.25 (s, 9H)	58.6 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.44, 0.36 (s, 3H)	4.9, 2.9
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.21, 0.19 (s, 3H)	–1.3, –1.9
<b>Zr-CH<sub>2</sub></b>	2.50, 1.98 (d, 1H, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10)	49.2



**Tabla 22.:** Datos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN ( $\delta$  en ppm) de los compuestos de titanio y de circonio **27-33**

$\text{C}_6\text{D}_6$	$^{29}\text{Si}$ -RMN						
	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	-7.0	-7.6	-7.8
<b>SiMe<sub>3</sub></b>	-	-	-6.5	-7.5	-	-	-
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	-25.7	-24.9	-25.9	-25.6	-24.9	-25.2	-23.5

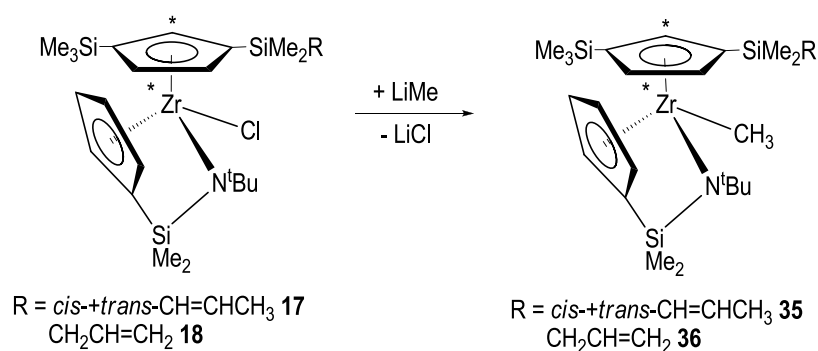
Los derivados con un anillo ciclopentadienilo sin sustituir **27** y **28** presentan resonancias en el espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN a  $\delta$  -25.7 y -24.9, respectivamente, que se asignan a los átomos de silicio unidos a los protones del grupo -SiMe<sub>2</sub>-N cuyas resonancias aparecen a  $\delta$  0.54, 0.34 (**27**) y 0.48 y 0.35 (**28**), respectivamente. Partiendo de estos datos es posible asignar ahora las dos señales observadas para los dos átomos de silicio de cada una de las especies **29** y **30**. Así, las resonancias que aparecen a  $\delta$  -6.5 y -7.5, se asocian en los espectros de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC a los átomos de silicio unidos a los protones del grupo -SiMe<sub>3</sub> cuyas resonancias aparecen a  $\delta$  0.15 (**29**) y 0.18 (**30**), mientras que las señales aparecidas a  $\delta$  -25.9 y -25.6 se correlacionan con los protones del grupo -SiMe<sub>2</sub>-N cuyas resonancias aparecen a  $\delta$  0.55 y 0.37 (**29**) y 0.54 y 0.41 (**30**), respectivamente.

Los derivados alildimetilsilil-ciclopentadienilo **31-33** presentan dos resonancias en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -RMN. Aquellas observadas a campo más bajo ( $\delta$  -7.0 (**31**), -7.6 (**32**) y -7.8 (**33**)) se asocian, en el espectro bidimensional, con los protones asignados a los grupos -SiMe<sub>2</sub> y -Si-CH<sub>2</sub> a  $\delta$  0.19, 0.13 y 1.57 (**31**), 0.22, 0.18 y 1.59 (**32**) y 0.21, 0.19 y 1.56 (**33**), respectivamente, mientras que las señales aparecidas a campo más alto ( $\delta$  -24.9 (**31**), -25.2 (**32**) y -23.5 (**33**)) se correlacionan con las observadas a  $\delta$  0.54, 0.37 (**31**), 0.54, 0.41 (**32**) y 0.44, 0.36 (**33**), respectivamente, para los protones del grupo -SiMe<sub>2</sub>-N.

### IV.3.2. Preparación y caracterización de complejos alquilo amidosililciclopentadienilo de circonio con ligandos disilil-ciclopentadienilo

#### Preparación de los complejos

La reacción de alquilación de los complejos cloro **17** y **18** con LiMe, en dietiléter, conduce, después de 2-3 horas a temperatura ambiente, a la obtención de aceites de color marrón que se caracterizan mediante las técnicas habituales como los derivados metilo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{cis-+trans-CH=CHCH}_3\text{)-3-SiMe}_3\}\text{CH}_3]$  (**35**) y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2\text{)-3-SiMe}_3\}\text{CH}_3]$  (**36**), respectivamente (Esquema 35).



**Esquema 35.:** Preparación de los complejos **35** y **36**

Los compuestos se aíslan con rendimientos de 90 y 79%, respectivamente. Son solubles en todos los disolventes comúnmente utilizados y se pueden almacenar en la caja seca o bajo atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo sin que se observe ninguna transformación.

Al igual que la reacción de síntesis de los complejos cloro **17** y **18**, la reacción de alquilación no es estereoselectiva, y conduce a la formación de dos diastereómeros para cada isómero *cis*- y *trans*- del complejo **35**, y a dos diastereómeros para el complejo **36**, como consecuencia de la presencia de un centro estereogénico en el átomo de circonio y de la cara enantiotópica generada por el anillo con dos sustituyentes sililo diferentes. No ha sido posible separar por diferente solubilidad ninguno de los diastereómeros presentes en los complejos **35** y **36**.

#### Caracterización espectroscópica

Los derivados alquilo **35** y **36** han sido caracterizados mediante análisis elemental y espectroscopia de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN y TOCSY 1D, con la ayuda de las técnicas bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, que permiten la asignación de cada una de las

señales observadas. Los datos de resonancia magnética nuclear de cada uno de estos complejos se recogen en las tablas 23 y 24, mientras que los datos de análisis elemental obtenidos aparecen en la parte experimental de este capítulo.

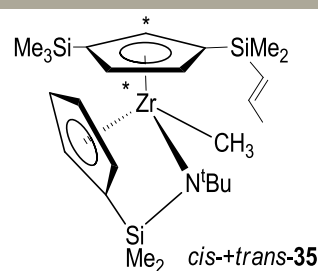
Tal y como se ha comentado anteriormente, al igual que en los derivados cloro **17** y **18** presentados en el capítulo II, la caracterización espectroscópica de RMN confirma la presencia en disolución de una mezcla de diastereoisómeros para las especies metilo **35** y **36**. En el caso del derivado **35** se observan dos diastereómeros, distinguibles por RMN, para cada disposición *cis* (*cis-35a*, *cis-35b*) y *trans* (*trans-35a*, *trans-35b*) del sistema 2-metil-1-propenilo del anillo ciclopentadienilo y para el derivado **36** se identifican dos diastereómeros diferentes, **36a** y **36b**. Un estudio minucioso de los datos espectroscópicos permite la asignación inequívoca de las señales debidas a cada diastereómero.

Aunque en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos **35** y **36** algunas de las señales correspondientes a cada uno de los estereoisómeros presentes en disolución quedan solapadas, los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y TOCSY 1D avalan la presencia de cuatro y dos isómeros, respectivamente.

Cada uno de los diastereómeros de los derivados **35** y **36** presenta, en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN un juego de señales comunes, que consiste en un sistema de espín ABCD y un sistema de espín AA'B, asignados a los protones de los anillos amidosililciclopentadienilo y disililciclopentadienilo, respectivamente, junto con singletes que corresponden a los protones de los grupos metilo presentes en los sustituyentes  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$ ,  $-\text{SiMe}_2$ ,  $-\text{SiMe}_3$  y  $\text{N-C}(\text{CH}_3)_3$ , respectivamente (Tablas 23 y 24).

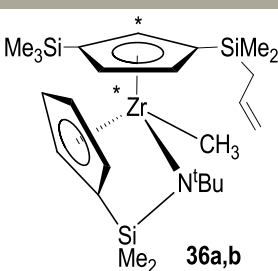
Este mismo juego de señales se observa en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN como siete señales correspondientes a los carbonos de los anillos amidosililciclopentadienilo y disililciclopentadienilo, junto con tres señales que se asignan, mediante experimentos de APT, a los carbonos *ipso* de los anillos. Las resonancias que aparecen a campo más alto se asignan a los carbonos de los grupos metilo no equivalentes unidos a los átomos de silicio de los fragmentos  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$ ,  $-\text{SiMe}_2$  y  $-\text{SiMe}_3$  mientras que el grupo *terc*-butilo se observa como dos resonancias, una de ellas correspondiente a los tres carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de dicho grupo.

Tabla 23.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el compuesto **35**

$C_6D_6$			
	$^1H$ -RMN	$^{13}C$ -RMN	$^{29}Si$ -RMN
$C_5H_4+C_5H_3$	6.97-6.91, 6.73, 6.68, 6.58, 6.09-5.99, 5.93-5.90 (m, 28H)	127.2-124.2, 124.0, 121.7-117.8, 116.8-113.7, 108.9-108.4 131.1, 130.2, 129.0, 129.0, 124.1, 123.9, 122.5, 116.9, 109.6, 109.5, 109.4, 109.4 (–, <i>ipso-C</i> )	
=CHMe	6.39 (m, 2H, <i>cis-a,b</i> ) 6.03 (m, 2H, <i>trans-a,b</i> )	145.3, 144.5, 144.4, 143.8	
=CHSi	5.88 (dq, 1H, $^{trans}J_{HH} = 18$ , $^4J_{HH} = 1$ , <i>trans-a,b</i> ) 5.80 (dq, 1H, $^{trans}J_{HH} = 19$ , $^4J_{HH} = 1$ , <i>trans-a,b</i> ) 5.79 (dq, 1H, $^{cis}J_{HH} = 13$ , $^4J_{HH} = 2$ , <i>cis-a,b</i> ) 5.69 (dq, 1H, $^{cis}J_{HH} = 14$ , $^4J_{HH} = 2$ , <i>cis-a,b</i> )	131.7, 131.1, 130.3, 130.0	–15.5, –16.3
–CH <sub>3</sub>	1.71, 1.69 (dd, 3H, $^4J_{HH} = 1$ , $^3J_{HH} = 6$ , <i>trans-a,b</i> ) 1.61, 1.60 (dd, 3H, $^4J_{HH} = 2$ , $^3J_{HH} = 6$ , <i>cis-a,b</i> )	23.4, 23.3, 19.3, 19.1	
NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.22, 1.21 (s <sub>a</sub> , 36H)	58.1 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
SiMe <sub>2</sub> +SiMe <sub>3</sub>	0.56-0.20 (s, 84H)	5.1-4.9, 3.0-2.9, 1.5-1.1, 0.1–0.6	–24.3, –24.8 + –7.3, –8.0
Zr-CH <sub>3</sub>	0.17 (ancha, 12H)	19.7, 19.7, 19.6, 19.6	

Cada uno de estos conjuntos de señales se corresponde con otro grupo de resonancias debidas al sistema 2-metil-1-propenilo o alilo, correspondientes a los diastereómeros de **35** y **36**, respectivamente. Los valores de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento que relacionan unas y otras apenas se ven afectados respecto a los encontrados en la mezcla de los complejos cloro descritos en el capítulo II, *cis-17a*, *cis-17b*, *trans-17a*, *trans-17b*, **18a** y **18b**, observándose siempre ciertas variaciones de los desplazamientos hacía campos más bajos. Estos valores, sus acoplamientos y su asignación, que se realiza con criterios y técnicas análogos a los descritos para los compuestos **17** y **18**, se resumen en las tablas 23 y 24.

Tabla 24.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el compuesto **36**

			
	<sup>1</sup> H-RMN	<sup>13</sup> C-RMN	<sup>29</sup> Si-RMN
<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>			
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>5</sub>H<sub>3</sub></b>	6.90, 6.65, 6.56, 5.99, 5.97, 5.96, 5.83 (m, 14H)	127.0, 126.7-124.1, 123.9, 121.4, 121.4, 116.1-114.7, 108.4, 108.3, 126.9, 124.0, 122.0, 116.7, 109.5, 109.4 (–, <i>ipso</i> -C)	
<b>-CH=</b>	5.71 (sistema de segundo orden, 2H)	135.6, 135.3	
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.92 (d, 1H, <sup>cis</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 10) 4.90 (d, 1H, <sup>cis</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 10) 4.87 (d, 1H, <sup>trans</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 18) 4.84 (d, 1H, <sup>trans</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 17)	114.4, 114.2	
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.59 (sistema de segundo orden, 4H)	26.5, 26.4	–7.6
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.21 (s, 18H)	58.0, 58.0 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
<b>SiMe<sub>2</sub>+SiMe<sub>3</sub></b>	0.55, 0.45, 0.27, 0.26, 0.24, 0.20, 0.17, 0.15 (s, 42H)	5.1, 5.0, 3.0, 3.0, 1.3, 1.1, –0.9, –1.4, –1.8, –2.0	–25.3 + –7.9
<b>Zr-CH<sub>3</sub></b>	0.16 (ancha, 6H)	19.3, 19.2	

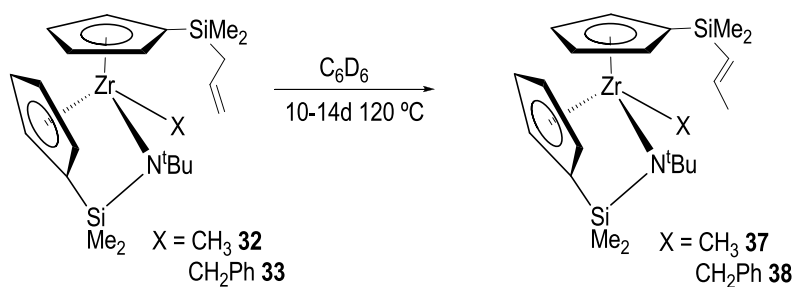
Los grupos metilo unidos a circonio se observan como una sola resonancia que aparece en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN a  $\delta$  0.17 (*cis*-**35a**, *cis*-**35b**, *trans*-**35a**, *trans*-**35b**) y 0.16 (**36a** y **36b**) y que se correlaciona con las señales de carbono a  $\delta$  19.7, 19.7, 19.6 y 19.6 (*cis*-**35a**, *cis*-**35b**, *trans*-**35a**, *trans*-**35b**) y  $\delta$  19.3 y 19.2 (**36a** y **36b**), respectivamente, en el espectro bidimensional de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC.

Los datos espectroscópicos de <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si HMBC presentan, para los tres átomos de silicio no equivalentes de cada estereoisómero *cis*-**35a,b** y *trans*-**35a,b**, seis resonancias que pueden asignarse mediante la relación observada con las señales en el <sup>1</sup>H-RMN según la siguiente secuencia:  $\delta$  –7.3 y –8.0 (–SiMe<sub>3</sub>, *cis*-**35a,b** y *trans*-**35a,b**), –15.5 y –16.3 (–Si-CH=, *cis*-**35a,b** y *trans*-**35a,b**) y –24.3 y –24.8 (–SiMe<sub>2</sub>-N, *cis*-**35a,b** y *trans*-**35a,b**). Análogamente, el espectro bidimensional de <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si HMBC de los isómeros **36a** y **36b** muestra tres resonancias para los seis átomos de silicio presentes a  $\delta$  –7.9, –7.6 y –25.3, asignadas a los grupos –SiMe<sub>3</sub> (**36a**, **36b**), –Si-CH<sub>2</sub> (**36a**, **36b**) y –SiMe<sub>2</sub>-N (**36a**, **36b**), respectivamente.

### IV.3.3. Reacciones de isomerización intramolecular del grupo alildimetilsilil-ciclopentadienilo.

#### Complejos monoalquilo de circonio

Cuando muestras del derivado **32** almacenadas en estado sólido durante aproximadamente tres semanas en la caja seca, se examinan mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN en disolución de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , se observa la aparición de un nuevo juego de señales minoritario, en el que las señales características del grupo alilo han desaparecido. El estudio de los datos espectroscópicos permite la caracterización de un nuevo compuesto de circonio, *trans*-1-propenildimetilsilil-ciclopentadienilo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_3]$  (**37**), cuya formación corresponde a un proceso de isomerización de **32** (Esquema 36).



**Esquema 36.**: Reacción de isomerización de los complejos **32** y **33**

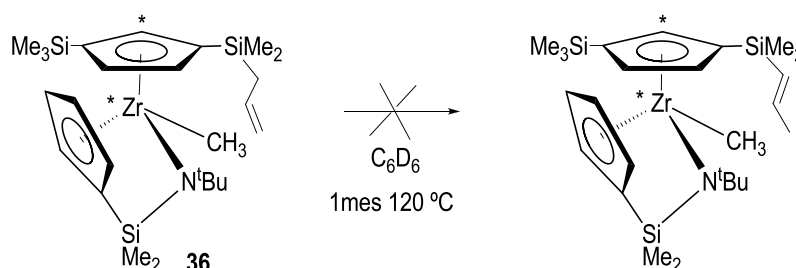
La formación del complejo **37** a partir del derivado metilo **32** es el resultado de un proceso de isomerización del grupo alilo con formación del fragmento *trans*-1-propenildimetilsilil-ciclopentadienilo. Esta transformación se produce completamente cuando disoluciones de **32** en benceno- $d_6$  se calientan a 120 °C. En estas condiciones, el proceso transcurre en 10 días con rendimientos del 100%.

Estas observaciones nos condujeron a comprobar el comportamiento de las disoluciones del derivado bencilo **33** en condiciones análogas de temperatura. El tratamiento de disoluciones del complejo **33** en benceno- $d_6$  a 120 °C conduce, después de 2 semanas, a la obtención de disoluciones de color marrón, en las que se identifica mediante las técnicas habituales de RMN la presencia del correspondiente derivado *trans*-1-propenildimetilsilil-ciclopentadienilo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_2\text{Ph}]$  (**38**) (Esquema 36), como único producto en el medio de reacción.

El producto de la isomerización, **38** también se obtiene a nivel preparativo mediante el calentamiento de disoluciones del derivado bencilo **33** en THF, a 120 °C durante una semana.

Los complejos **37** y **38** se pueden almacenar en la caja seca o bajo atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo sin que se observe ninguna otra transformación.

A la vista de estos resultados, nos propusimos estudiar la reactividad del complejo **36**, que presenta un grupo  $-\text{SiMe}_3$  adicional en el anillo alildimetilsilil-ciclopentadienilo, en estas reacciones de isomerización y comparar su comportamiento con el observado para los derivados **32** y **33**. De esta forma, podríamos analizar cómo la presencia del sustituyente  $-\text{SiMe}_3$  en el anillo ciclopentadienilo podría afectar al proceso de isomerización. Cuando una disolución en benceno- $d_6$  del derivado **36** se calienta a 120 °C en un tubo de RMN, no se observa ninguna transformación, incluso después de un mes a esta misma temperatura, tal y como se presenta en el esquema 37. Esto pone de manifiesto que la presencia de un grupo  $-\text{SiMe}_3$  adicional en el anillo alildimetilsilil-ciclopentadienilo hace que el comportamiento de este derivado sea diferente y que no se produzca la isomerización intramolecular.



**Esquema 37.:** Reacción de isomerización del complejo **36**

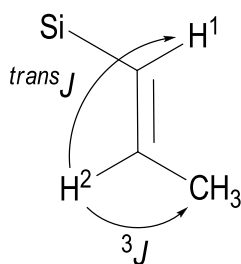
### Caracterización espectroscópica

Ambos derivados **37** y **38** han sido caracterizados mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN y TOCSY 1D, completadas con experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. Los datos espectroscópicos de cada uno de estos complejos se comentan a continuación. Los datos de análisis elemental obtenidos para el compuesto **38** se recogen en la parte experimental de este capítulo.

Los datos de  $^1\text{H}$ -RMN nos muestran, para los nuevos complejos **37** y **38** (Tablas 25 y 26), un sistema de espín ABCD asignado a los protones de los dos anillos ciclopentadienilo, que se corresponden en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN con ocho señales correspondientes a los carbonos secundarios junto con dos señales que se asignan a los carbonos *ipso*, además de cuatro singletes que se asignan a los protones de cada uno de los grupos metilo no equivalentes de los fragmentos dimetilsililo. Estos últimos se relacionan en el espectro bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con cuatro señales debidas a los carbonos de estos grupos metilo unidos al átomo de silicio. Se observa también un singlete asignado a los protones del grupo *terc*-butilo que aparece en el espectro de

$^{13}\text{C}$ -RMN como dos señales, una de ellas correspondiente a los tres carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de este grupo.

Para ambos complejos aparece además un juego de señales correspondientes a un sistema olefínico y que son las que nos permiten proponer la formación de los derivados **37** y **38** y el consiguiente proceso de isomerización de las especies **32** y **33**. Este juego de señales consiste en dos dobletes de cuartetos a campo bajo ( $\delta$  6.03,  $^{trans}J_{\text{HH}} = 19$  y  $\delta$  5.79,  $^{trans}J_{\text{HH}} = 19$  (**37**);  $\delta$  6.01,  $^{trans}J_{\text{HH}} = 18$  y  $\delta$  5.78,  $^{trans}J_{\text{HH}} = 18$  (**38**)) que se asocian a las resonancias a  $\delta$  144.3 y 131.0 (**37**) y 144.7 y 130.7 (**38**), respectivamente, en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, y que quedan inequívocamente asignados a los protones olefínicos  $\text{H}^1$  y  $\text{H}^2$  (Figura 14) de los fragmentos  $=\text{CHMe}$  y  $=\text{CHSi}$ . Aparece también un doblete de dobletes a  $\delta$  1.70 (**37**) y 1.71 (**38**), con valores de las constantes de acoplamiento de  $^3J_{\text{HH}} = 6$  y  $^4J_{\text{HH}} = 1$  (**37** y **38**), correspondiente a tres protones y asignado a un grupo metilo  $-\text{CH}_3$  asociado a las resonancias a  $\delta$  23.3 (**37**) y 23.3 (**38**), respectivamente, en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC.



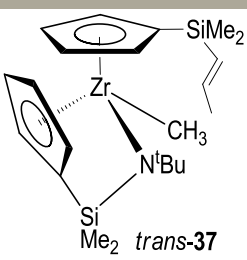
**Figura 14.:** Constantes de acoplamiento en el fragmento *trans*-2-metil-1-propenilo

El estudio de las constantes de acoplamiento  $^3J_{\text{HH}}$  de las resonancias asignadas a los protones olefínicos  $=\text{CHSi}$  y  $=\text{CHMe}$ , con valores de  $^{trans}J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 19$  (**37**) y  $^{trans}J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 18$  Hz (**38**), respectivamente son las que permiten asignar la disposición *trans* del grupo 2-metil-1-propenilo. Estos datos están de acuerdo con los esperados para protones olefínicos en disposiciones *trans*.

Adicionalmente, el derivado metilo **37** presenta un singlete en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN a  $\delta$  0.15 que se corresponde con la señal a  $\delta$  19.5 en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para el grupo metilo unido al átomo de circonio.



Tabla 25.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el compuesto **37**

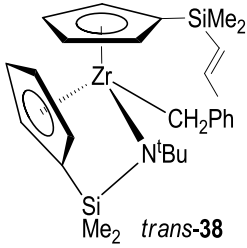
$C_6D_6$			
	$^1H$ -RMN	$^{13}C$ -RMN	$^{29}Si$ -RMN
$C_5H_4$	6.58, 6.20, 6.17, 6.16, 5.95, 5.93, 5.87, 5.86 (m, 1H)	124.7, 120.5, 117.9, 116.3, 115.1, 114.7, 114.7, 108.5, 112.5, 105.7 (–, <i>ipso</i> -C)	
=CHMe	6.03 (dq, 1H, $^{trans}J_{HH} = 19$ , $^3J_{HH} = 6$ )	144.3	
=CHSi	5.79 (dq, 1H, $^{trans}J_{HH} = 19$ , $^4J_{HH} = 1$ )	131.0	–16.2
–CH <sub>3</sub>	1.70 (dd, 3H, $^3J_{HH} = 6$ , $^4J_{HH} = 1$ )	23.3	
NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.18 (s, 9H)	57.7 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
SiMe <sub>2</sub> -N	0.55, 0.43 (s, 3H)	5.2, 2.9	–25.1
SiMe <sub>2</sub>	0.29, 0.28 (s, 3H)	–0.1, –0.5	
Zr-CH <sub>3</sub>	0.15 (s, 3H)	19.5	

El grupo bencilo del complejo **38** aparece, en el espectro de  $^1H$ -RMN, como dos dobletes a  $\delta$  2.52 y 2.01 asociados a una única señal en el espectro de  $^{13}C$ -RMN a  $\delta$  49.1 y asignados a los dos protones diastereotópicos del grupo metilénico. Además, se observan tres multipletes a desplazamientos típicos de hidrógenos pertenecientes a grupos aromáticos y correspondientes al grupo fenilo a  $\delta$  7.29, 7.00 y 6.93 asociados a tres señales en el espectro de  $^{13}C$ -RMN observadas a  $\delta$  129.0, 127.2 y 121.5, respectivamente para los carbonos secundarios. El carbono *ipso* de este grupo bencilo aparece como una resonancia a  $\delta$  156.0.

Los espectros de  $^1H$ - $^{29}Si$  HMBC de los compuestos **37** y **38** permiten también confirmar la isomerización del grupo olefínico. En éstos se observan dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes presentes en cada una de las nuevas especies. Aquellas que aparecen a campo más bajo ( $\delta$  –16.2 (**37**) y –15.6 (**38**)) se asocian, en el espectro bidimensional, con los protones asignados a los grupos –SiMe<sub>2</sub> y –Si-CH= cuyas resonancias aparecen a  $\delta$  0.29, 0.28 y 5.79 (**37**) y 0.28, 0.26 y 5.78 (**38**), respectivamente, mientras que las señales que resuenan a

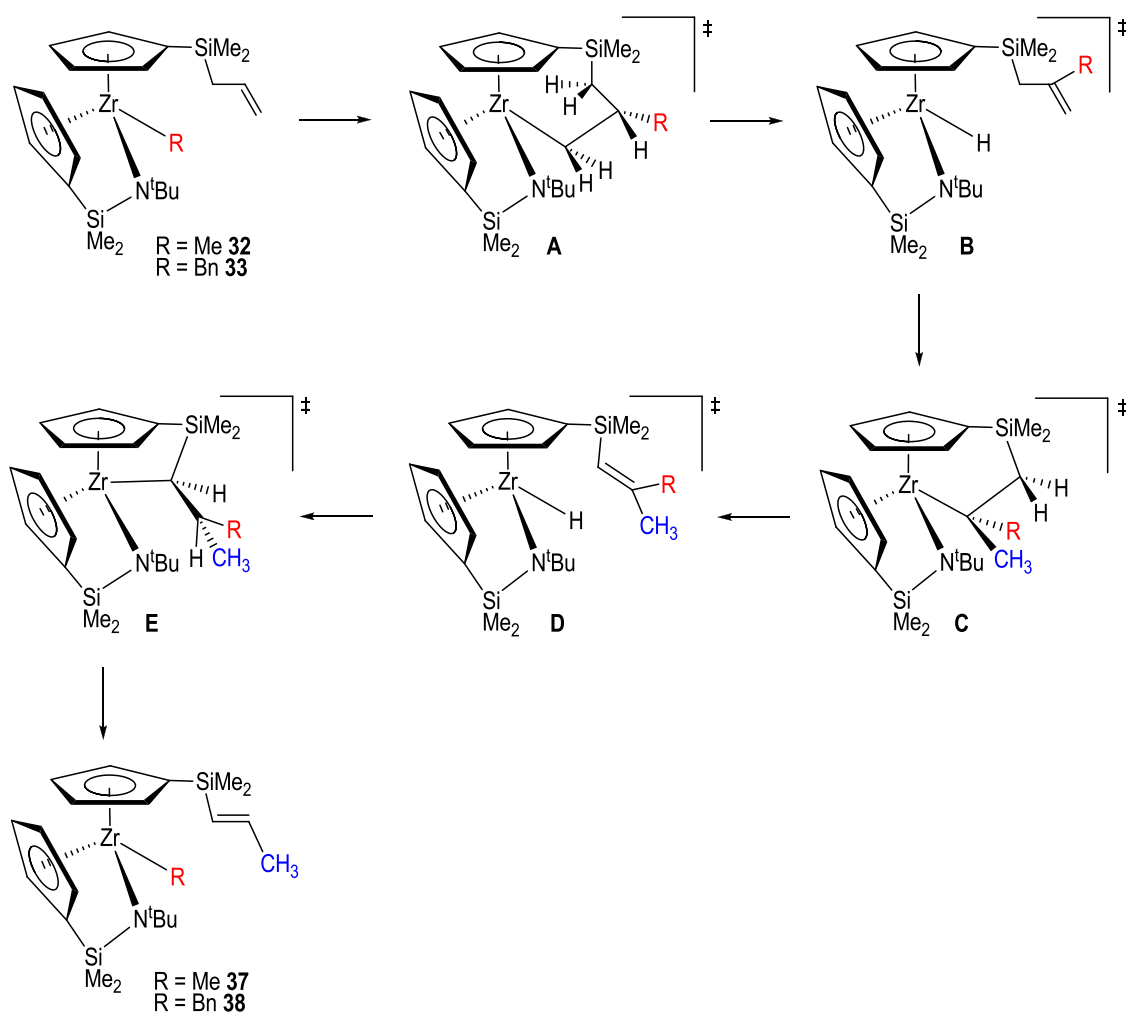
campo más alto ( $\delta$   $-25.1$  (**37**) y  $-23.5$  (**38**)) se correlacionan con aquellas observadas a  $\delta$  0.55, 0.43 (**37**) y 0.45, 0.38 (**38**), respectivamente, asignadas al grupo  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$ .

**Tabla 26.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el complejo **38**

$\text{C}_6\text{D}_6$			
	<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b>	<b><math>^{29}\text{Si}</math>-RMN</b>
$\text{C}_6\text{H}_5$	7.29 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ , $^3J_{\text{HH}} = 7$ , $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ) 7.00 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ , $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ) 6.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ , $p\text{-C}_6\text{H}_5$ )	129.0 ( $m$ -) 127.2 ( $o$ -) 121.5 ( $p$ -) 156.0 ( $-$ , $ipso\text{-C}$ )	
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.35, 6.15, 6.05, 6.05, 5.87, 5.86, 5.81, 5.81 (m, 1H)	125.7, 121.7, 118.7, 116.8, 116.2, 116.1, 115.0, 109.8 113.7, 111.3 ( $-$ , $ipso\text{-C}$ )	
$=\text{CHMe}$	6.01 (dq, 1H, $^{\text{trans}}J_{\text{HH}} = 18$ , $^3J_{\text{HH}} = 6$ )	144.7	
$=\text{CHSi}$	5.78 (dq, 1H, $^{\text{trans}}J_{\text{HH}} = 18$ , $^4J_{\text{HH}} = 1$ )	130.7	$-15.6$
$-\text{CH}_3$	1.71 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6$ , $^4J_{\text{HH}} = 1$ )	23.3	
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	1.26 (s, 9H)	58.5 ( $-$ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 36.0 ( $+$ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
$\text{SiMe}_2\text{-N}$	0.45, 0.38 (s, 3H)	4.9, 2.9	$-23.5$
$\text{SiMe}_2$	0.28, 0.26 (s, 3H)	$-0.1$ , $-0.3$	
$\text{Zr-CH}_2$	2.52, 2.01 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 10$ )	49.1	

## Interpretación de los resultados experimentales

Los mecanismos normalmente aceptados<sup>[20]</sup> por los que transcurren los procesos de isomerización de olefinas implican la formación de especies intermedias con enlaces M-H, que mediante procesos de coordinación del doble enlace al centro metálico, inserción y posterior eliminación del H-β, producen la isomerización olefínica. La formación de este tipo de especies hidruro debería pasar, en la transformación de **32**, **33** a **37**, **38**, por las etapas que se resumen en el esquema 38.

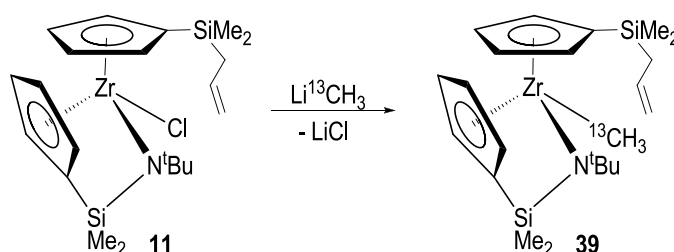


**Esquema 38.** Mecanismo de adición-eliminación para la isomerización de olefinas

En el primer paso tiene lugar la inserción del grupo alquilo en la olefina con la formación de un intermedio zirconocíclico (**A**). La posterior eliminación de H-β produce la formación de un complejo metal-hidruro (**B**), que continúa evolucionando mediante la inserción del enlace M-H en la olefina para dar una segunda especie metalocíclica (**C**). La especie **C** puede sufrir una nueva

eliminación de H-β para formar un nuevo derivado hidruro (**D**). La posterior inserción del enlace M-H en el doble enlace produce el intermedio **E** que por eliminación de uno de los grupos alquilo en posición β daría lugar a los productos **37** y **38** obtenidos experimentalmente.

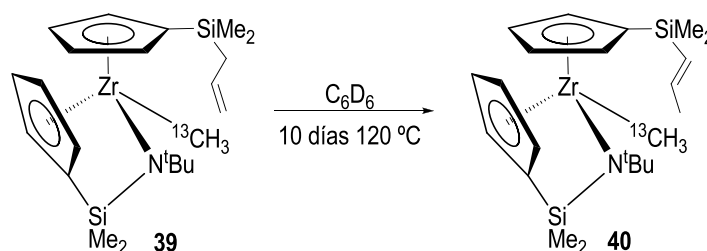
Para obtener más información acerca del camino que siguen los derivados **32** y **33** para formar los complejos **37** y **38**, decidimos sintetizar el correspondiente derivado metilo análogo al complejo **32** con este grupo metilo marcado con  $^{13}\text{C}$ . Para ello, sobre una disolución del complejo cloro **11** en dietiléter, se añaden 2 equivalentes de  $\text{Li}^{13}\text{CH}_3$  (disolución 1.5M en dietiléter). El reactivo  $\text{Li}^{13}\text{CH}_3$  se prepara previamente, a partir de  $\text{I}^{13}\text{CH}_3$  y  $\text{Li}^n\text{Bu}$  tal como se describe en la bibliografía.<sup>[21]</sup> Después de una noche a temperatura ambiente se forma el correspondiente derivado  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)^{13}\text{CH}_3]$  (**39**) (Esquema 39), como un aceite amarillo, que se aísla con un rendimiento del 74%.



**Esquema 39.:** Preparación del derivado metilo **39** marcado con  $^{13}\text{C}$  en el grupo metilo

El derivado **39** ha sido caracterizado mediante las técnicas de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN, completadas con experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. El complejo presenta el mismo juego de señales con los mismos valores de desplazamientos químicos que se habían encontrado anteriormente para el derivado metilo **32**, siendo la única diferencia la resonancia asignada al grupo metilo unido al metal. Así, para el grupo metilo marcado con  $^{13}\text{C}$ , se observa un doblete en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a  $\delta$  0.12 que se asocia con la señal de carbono a  $\delta$  19.6 en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC. El valor de la constante de acoplamiento  $J_{\text{C-H}} = 118$  Hz, se corresponde con otros datos experimentales encontrados en la bibliografía para este tipo de complejos.<sup>[21]</sup>

Cuando se calienta una disolución del compuesto **39** en benceno- $d_6$  a 120 °C, se observa después de aproximadamente 10 días, su completa y selectiva transformación en el derivado *trans*-1-propenildimetilsilil-ciclopentadienilo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}^{13}\text{CH}_3]$  (**40**) tal y como se representa en el esquema 40.



**Esquema 40.:** Reacción de isomerización del grupo alilo presente en el complejo **39**

El derivado **40** ha sido caracterizado mediante  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN y sus espectros son idénticos a los del complejo **37**. De nuevo se observa un doblete a  $\delta$  0.16 en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN que se correlaciona con una señal en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a  $\delta$  19.4, con un valor de la constante de acoplamiento  $J_{\text{C-H}} = 119$  Hz. Si se tiene en cuenta el mecanismo de adición-eliminación representado en el esquema 38, el paso del intermedio **E** a **37** debería generar una mezcla de los derivados **37** ( $\text{Zr-}^{12}\text{CH}_3$ ) y **40** ( $\text{Zr-}^{13}\text{CH}_3$ ). El único producto final de la transformación es, sin embargo, el complejo **40** y no se detecta tampoco el enriquecimiento en  $^{13}\text{C}$  de ninguno de los átomos de carbono pertenecientes a la cadena olefínica.

Este hecho experimental sugiere un mecanismo de isomerización diferente del propuesto en el esquema 38, en el que no exista migración del grupo alquilo a través de procesos de inserción en el enlace  $\text{Zr-}^{13}\text{C}$  y/o eliminación  $\beta$  de alquilo durante la transformación del fragmento alilo al grupo *trans*-1-propenilo.

### Estudio teórico

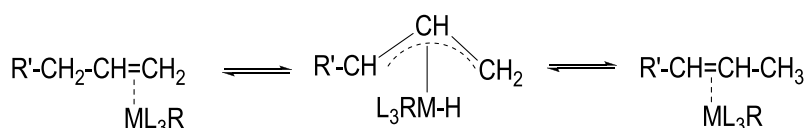
Para confirmar que el mecanismo propuesto en el esquema 38 no es viable, hemos hecho un estudio computacional de DFT teniendo en cuenta la sucesiva inserción/ $\beta$ -eliminación de alquilo e hidruro, utilizando como modelo el complejo **32**.

El estudio teórico que se comenta a continuación fue realizado en colaboración con el profesor Enrique Gómez-Bengo de la Universidad del País Vasco, y pretende encontrar evidencias del mecanismo por el que transcurre la reacción de isomerización de los complejos alildimetilsililo **32** y **33** a los correspondientes derivados *trans*-1-propenildimetilsililo, **37** y **38**.

Los valores de energía de cada una de las especies representadas en el esquema 38 se calculan relativamente a las del complejo **32**, para los que se asignan valores de cero ( $H = 0$  y  $G = 0$ ). Las energías de activación del primer paso ( $\text{TS}_{32-\text{A}}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 57.6$  kcal/mol,  $\Delta G^\ddagger = 61.4$  kcal/mol) y del último ( $\text{TS}_{\text{E-37}}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 48.8$  kcal/mol,  $\Delta G^\ddagger = 52.8$  kcal/mol) (ver Condiciones Generales de Trabajo), que implican la ruptura o la formación, respectivamente, del enlace  $\text{Zr-}$

CH<sub>3</sub>, son demasiado altas para que estos procesos puedan tener lugar, incluso a elevadas temperaturas. Además, los datos teóricos calculados para las especies intermedias **A-E**, implican que cualquiera de ellas, con la única excepción de la especie **C**, son más estables que el producto final, **37** ( $\Delta H = -2.9$  kcal/mol,  $\Delta G = -3.0$  kcal/mol) experimentalmente observado. Si estos procesos de inserción/eliminación fuesen operativos, el intermedio metalaciclo **A** ( $\Delta H = -12.8$  kcal/mol,  $\Delta G = -9.6$  kcal/mol) sería el único producto de reacción esperado, ya que sus características energéticas lo convierten en el más estable. Sin embargo, durante la monitorización de la transformación de las especies **32** y **33** mediante <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN, solo se observan los complejos **37** y **38**, respectivamente, y no aparecen indicios de la formación de ninguna otra especie zirconaciclo o hidruro. Estos estudios nos permiten excluir definitivamente el mecanismo de inserción/eliminación para esta transformación.

Un segundo mecanismo tradicional para la isomerización de olefinas es la migración 1,3 de hidrógenos olefínicos a través de intermedios M-alilo (Esquema 41).<sup>[22]</sup>



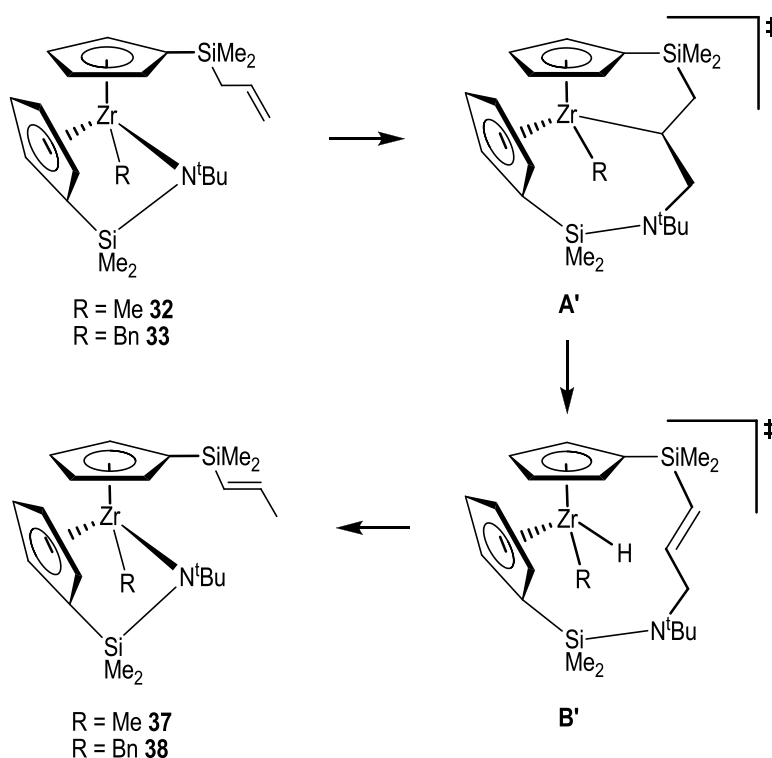
**Esquema 41.:** Mecanismo  $\pi$ -alílico

Este proceso implica la coordinación de la olefina al centro metálico seguido de la transferencia del hidrógeno en posición C-3 de la cadena alílica al metal, para dar un intermedio  $\pi$ -alilo-M-hidruro que se produce con el aumento del estado de oxidación del metal a través de un proceso de adición oxidante. En un segundo paso, ese ligando hidruro migra desde el metal al carbono olefínico en posición C-1 para producir la isomerización del grupo alilo al 1-propenilo. Para nuestros complejos de circonio, **32** y **33**, la adición oxidante de un enlace C-H al centro metálico de Zr (IV) no es posible, lo que nos permite, asimismo, descartar este mecanismo.

Otro mecanismo que podría proponerse para este proceso de isomerización consiste en la inserción del enlace M-N en el doble enlace de la olefina presente en los complejos **32** y **33**.

Se han descrito y comprobado a través de estudios teóricos, evidencias de procesos de inserción de un enlace M-N en un enlace múltiple C=C que podría tener lugar durante la hidroaminación/ciclación intramolecular de aminoalquenos catalizada por complejos amido de circonio.<sup>[7, 23]</sup> Nuestros cálculos teóricos de las energías de activación implicadas en el primer paso del proceso descrito en el esquema 42 y que constituye la ruptura simultánea de los enlaces

Zr-N y C=C y la formación de los enlaces Zr-C y C-N, aportan valores muy elevados ( $\text{TS}_{32-\text{A}'}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 51.3 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 56.1 \text{ kcal/mol}$ ).

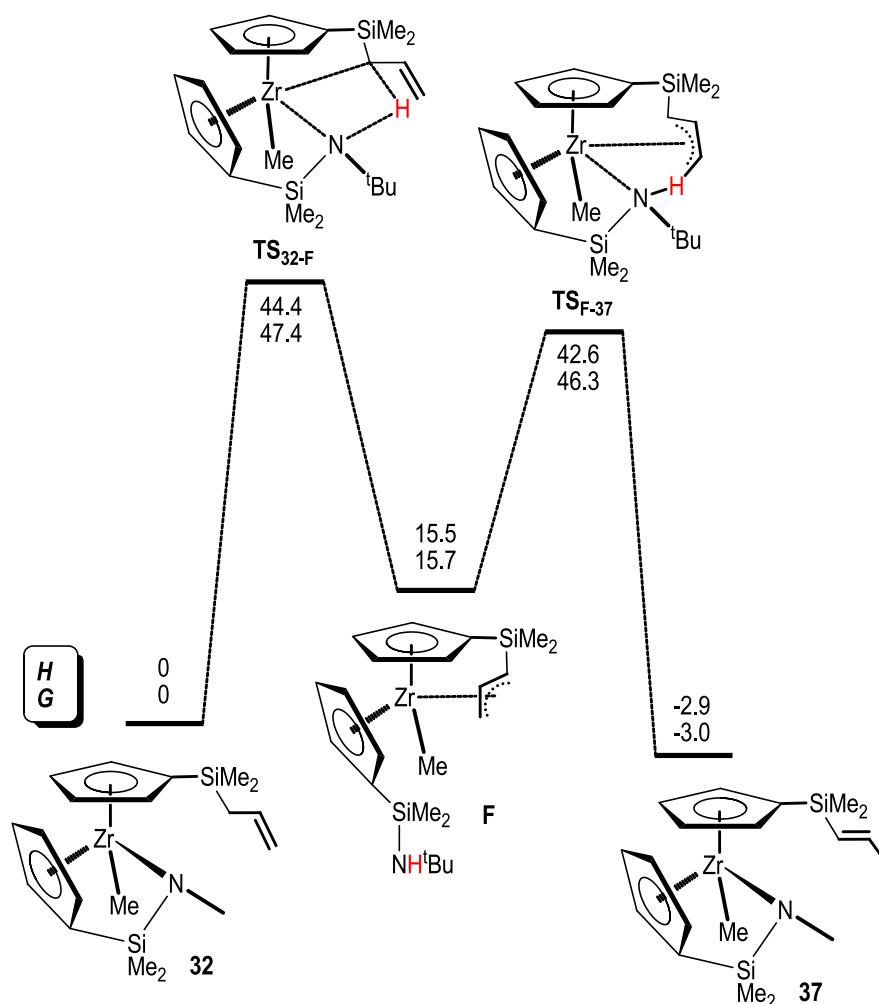


**Esquema 42.:** Mecanismo de inserción de la olefina en el enlace M-N

Estos datos están de acuerdo con la fortaleza del enlace Zr-N en este tipo de derivados amidosililciclopentadienilo y permitirían por si solos desechar este tipo de proceso. Además, la obtención del derivado **37** a partir del complejo **32** mediante la inserción del enlace M-N en la olefina requiere la formación de un intermedio hidruro-metilo de circonio, **B'**. La evolución de este tipo de especies hidruro de circonio a 120 °C podría producir procesos de hidrozirconación,<sup>[24]</sup> que, tal y como hemos demostrado en el capítulo III, es un proceso que se encuentra favorecido frente a la isomerización del enlace doble. Además, este tipo de derivados metalloceno del grupo 4 con ligandos hidruro y alquilo dan lugar frecuentemente a procesos de eliminación reductora de alcano generando especies de circonio en estados de oxidación inferiores a IV, que tienen lugar en ocasiones a temperaturas por debajo de los 80 °C y sin adición de ligandos que favorezcan el proceso.<sup>[25]</sup> Todas estas razones, junto con los valores de energía calculados, permiten excluir este mecanismo de los procesos de isomerización observados en los compuestos **32** y **33**.

Los complejos metálicos con enlaces metal-oxígeno o -nitrógeno facilitan reacciones de activación de enlaces H-H y C-H. La presencia de un heteroátomo de carácter nucleófilo/básico (amido, alcoxo, imido, oxo...) en la esfera de coordinación de un centro metálico con carácter de ácido de Lewis, proporciona posibles vías de activación de sustratos orgánicos en reacciones controladas de ruptura y formación de enlace.<sup>[26]</sup> Las interacciones débiles C-H...X-M (X = N, O) son las que se proponen como responsables de este tipo de reactividad.<sup>[27]</sup> Teniendo en cuenta estos antecedentes, hemos considerado la posibilidad de que la isomerización de los derivados **32** y **33** se inicie a través de una migración de los hidrógenos en posición 1,3 del grupo alílico asistida por el grupo amido Zr-N y que transcurra sin la participación del sustituyente alquilo.

El camino propuesto para la isomerización tiene lugar en dos pasos, como se describe en la figura 15.



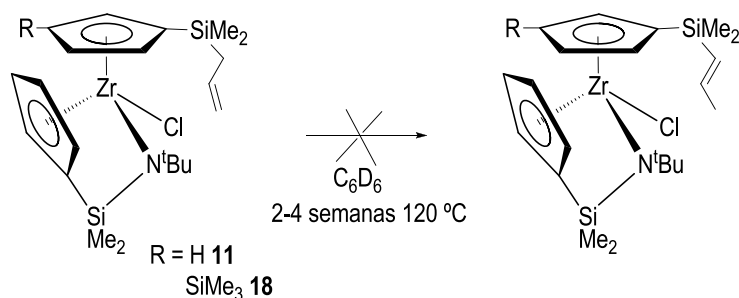
**Figura 15.:** Diagrama de energías del mecanismo propuesto para la isomerización de **32** a **37**



El primer paso consiste en la activación de un enlace metilénico C-H a través del enlace Zr-N mediante una estructura de transición de cuatro-miembros (**TS<sub>32-F</sub>**), en donde los átomos de Zr, N, C e H están implicados. Las distancias de enlaces Zr-C (de la cadena alílica): 3.94, 5.18 y 6.18 Å, respectivamente, encontradas para **TS<sub>32-F</sub>** están de acuerdo con una disposición  $\sigma$ -alil-Zr. La abstracción del hidrógeno por el grupo amido da lugar a la formación de un intermedio de alta energía (**F**), que contiene una amina secundaria y un enlace  $\pi$ -alil-Zr. Esta disposición es más favorable energéticamente que el sistema  $\sigma$ -alil-Zr. La siguiente desprotonación del grupo amino, que da lugar al complejo de circonio **37**, tiene lugar a través de un estado de transición donde participan los tres átomos de carbono de la cadena alílica, y los átomos de Zr, H y N. La representación  $\pi$ -alil-Zr para el estado de transición **TS<sub>F-37</sub>** se hace en base a las distancias de enlaces, calculadas teóricamente y con valores de Zr-C (de la cadena alílica): 3.37, 3.65 y 4.05 Å, respectivamente.

Las energías de activación relacionadas con los pasos de protonación y desprotonación son relativamente altas, superiores a 40 kcal/mol, pero pueden comprenderse dentro del intervalo de altas temperaturas que requiere el proceso de isomerización experimentalmente. En cualquier caso, estos parámetros de activación son aproximadamente 10 kcal/mol más bajos que los calculados para los mecanismos que implican los pasos de inserción/eliminación en los enlaces M-alquilo o M-amido comentados anteriormente. Además, de acuerdo con los datos experimentales, el proceso total está termodinámicamente favorecido hacia la formación del compuesto **37** ( $\Delta H = -2.9$  kcal/mol,  $\Delta G = -3.0$  kcal/mol), que es el más estable. Finalmente, los cálculos confirman inequívocamente la conexión entre los dos estados de transición, **TS<sub>32-F</sub>** y **TS<sub>F-37</sub>**, así como la de los sistemas **32** y **37**, mediante el intermedio **F**. La selectividad por la formación del isómero *trans* tiene que ser una consecuencia de la geometría impuesta por el carácter quelato del ligando olefina ciclopentadienilo, tal y como ocurre también en los sistemas Zr-H descritos con anterioridad.

Según la propuesta de este mecanismo, los procesos de isomerización observados en los derivados alquilo no se producen mediante la intervención del grupo alquilo. Partiendo de esa hipótesis, el calentamiento de disoluciones del derivado cloro **11**, podría también generar la isomerización del doble enlace. Con el objetivo de realizar esta comprobación, examinamos el comportamiento térmico del complejo **11**. Sin embargo, éste no isomeriza el fragmento alilo bajo ninguna de las condiciones ensayadas. Así, las disoluciones de **11** en benceno-*d*<sub>6</sub> permanecen inalteradas tras su calentamiento a 120 °C durante al menos 2 semanas (Esquema 43). Lo mismo ocurre cuando se calientan disoluciones de **18** en benceno-*d*<sub>6</sub>, durante más de 3 semanas a 120 °C.

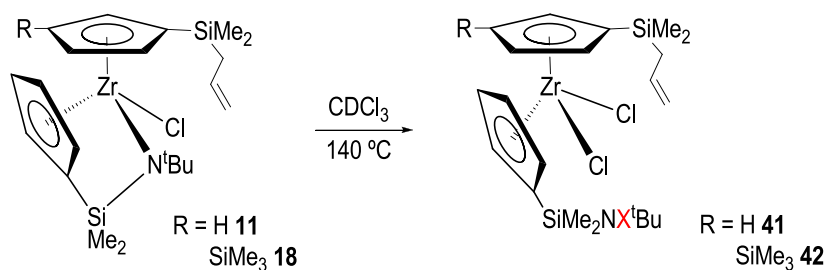


**Esquema 43.:** Intentos de isomerización del grupo alilo presente en los complejos cloro **11** y **18**

Los cálculos DFT realizados para el correspondiente intermedio cloro-**11**, **TS<sub>11-F</sub>** (el correspondiente intermedio análogo a **TS<sub>32-F</sub>**, Figura 15, para el derivado metilo **32**) apuntan a unas energías ligeramente mayores ( $\Delta H = 45.7$  kcal/mol,  $\Delta G = 48.6$  kcal/mol), lo que significa un proceso más lento que el del correspondiente derivado metilo **32**.

### Evolución de los derivados **11** y **18** en $\text{CDCl}_3$

Cuando el calentamiento de una disolución de **11** a 120-140 °C se realiza en presencia de cloroformo- $d_1$ , en un tubo de RMN valvulado tipo Young, los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN muestran, después de 7 días, la desaparición del derivado **11**, que transcurre con la aparición de un nuevo conjunto de señales que permiten proponer la formación de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}_2]$  (**41**) (Esquema 44).



**Esquema 44.:** Reacción de los complejos **11** y **18** en  $\text{CDCl}_3$

Un proceso análogo se observa también al calentar disoluciones del complejo **18** en  $\text{CDCl}_3$ . En este caso se aprecia que la evolución es más lenta y requiere el calentamiento a 140 °C durante 2 semanas para observar la desaparición de los dos estereoisómeros del producto inicial **18**, y la formación de una nueva especie que presenta un juego de señales parecido al del complejo **41**, que permite proponer la formación de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}_2]$  (**42**).

Aunque no disponemos aún de todos los datos necesarios para poder confirmar la estructura exacta de estas nuevas especies ni el proceso mediante el que tiene lugar su formación, si podemos afirmar con certeza que el tratamiento térmico de las disoluciones del complejo **11** o **18** en cloroformo-*d*<sub>1</sub> provoca la ruptura de los enlaces Zr-N presente en ambos y la formación de especies cuya simetría en disolución correspondería a la formulada para los derivados **41** y **42** en el esquema 44.

### Caracterización por RMN

Los datos de <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- y <sup>29</sup>Si-RMN de **41** se resumen en la tabla 27.

**Tabla 27.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y *J* en Hz) para el derivado **41**

<b>CDCl<sub>3</sub></b>	<p style="text-align: center;"><b>41</b></p>		
	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	<b><sup>29</sup>Si-RMN</b>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.74, 6.66, 6.53, 6.48 (m, 2H)	126.6, 126.5, 117.1, 116.0 125.4, 120.6 (–, <i>ipso</i> -C)	
<b>-CH=</b>	5.73 (m, 1H)	134.7	
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.84, 4.83 (dd, 1H)	114.0	
<b>Si-CH<sub>2</sub></b>	1.73 (d, 2H, <sup>3</sup> <i>J</i> = 8)	25.0	–9.3
<b>NXC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.10 (s, 9H)	49.9 (–, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 34.1 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
<b>SiMe<sub>2</sub>-NX</b>	0.38 (s, 6H)	3.0	–12.1
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.32 (s, 6H)	–2.1	

El espectro de <sup>13</sup>C-RMN confirma esta simetría observada y muestran cuatro resonancias correspondientes a los cuatro carbonos =CH de los dos anillos ciclopentadienilo junto con dos señales que se asignan, mediante experimentos de APT, a los carbonos *ipso* de cada anillo. Uno de los datos más relevantes es el desplazamiento de estos carbonos *ipso*, observados a  $\delta$  121.2 y 113.8 en el complejo **11** y desplazados ahora a  $\delta$  125.4 y 120.6. En los complejos

amidosililciclopentadienilo, la rigidez del puente Cp-Si-N-M provoca una migración de la densidad electrónica del anillo hacia el carbono *ipso*, con el consiguiente desplazamiento de la señal a campo más alto ( $\delta$  113.8).<sup>[28]</sup>

Las dos señales que aparecen a campo más alto se asignan a los carbonos de los grupos metilo equivalentes de cada unidad -SiMe<sub>2</sub> mientras que el grupo *terc*-butilo aparece como dos resonancias, una de ellas asignada a los tres carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de dicho grupo.

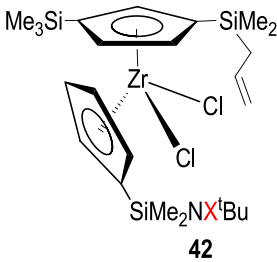
De nuevo, el desplazamiento químico del carbono *ipso* del grupo *terc*-butilo avala la propuesta de transformación del sistema amidosililciclopentadienilo presente en **11** a la unidad aminosililciclopentadienilo de **41**. Ese carbono *ipso* aparece en los compuestos *terc*-butilamido en torno a los 60-66 ppm. El complejo **41** presenta en cambio la señal del carbono *ipso* a  $\delta$  49.9 lo que avala el mayor apantallamiento del átomo de carbono unido a un nitrógeno que ya no cede su par de electrones al centro metálico.

El derivado **41** presenta además el juego de señales propio del sustituyente alilo. Éste consiste en un multiplete a campo bajo asignado al protón olefínico -CH=, correlacionado en el espectro bidimensional de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC con la resonancia a  $\delta$  134.7. Los protones metilénicos no equivalentes del grupo =CH<sub>2</sub> aparecen como dos dobletes de dobletes que se asocian a la resonancia observada a  $\delta$  114.0. Por último, el doblete observado a campo alto se asigna a los protones equivalentes del grupo -Si-CH<sub>2</sub> y se asocia en el espectro bidimensional de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC con la señal que aparece a  $\delta$  25.0.

Los experimentos de <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si HMBC permiten identificar los átomos de silicio presentes, dándonos la posibilidad de distinguir entre los diferentes entornos que éstos presentan, además de poder comparar entre los desplazamientos químicos observados para el grupo -SiMe<sub>2</sub>-N<sup>X</sup> y los ya encontrados para grupos -SiMe<sub>2</sub>-N. Para el complejo **41** se observan dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes a  $\delta$  -9.3 y -12.1, asignados a los grupos -SiMe<sub>2</sub> y -Si-CH<sub>2</sub> y -SiMe<sub>2</sub>-N<sup>X</sup>, respectivamente, ésta última desplazada claramente a campo más bajo respecto de aquella observada en **11** ( $\delta$  -23.7, -SiMe<sub>2</sub>-N).

Los espectros de <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- y <sup>29</sup>Si-RMN del derivado **42**, cuyos datos se recogen en la tabla 28, confirman de nuevo la ruptura del enlace M-N.

Tabla 28.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el derivado **42**

$\text{CDCl}_3$	 <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>		
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^{29}\text{Si}$ -RMN
$\text{C}_5\text{H}_4+\text{C}_5\text{H}_3$	6.89, 6.76, 6.71, 6.69, 6.68, 6.45, 6.43 (m, 7H)	134.5, 128.7, 128.3, 127.2, 127.0, 114.2, 113.7, 127.4, 126.7, 120.6 (–, <i>ipso</i> -C)	
$-\text{CH}=\text{}$	5.72 (m, 1H)	135.0	
$=\text{CH}_2$	4.84, 4.82 (dd, 1H)	114.1	
$\text{Si}-\text{CH}_2$	1.70 (d, 2H, $^3J = 8$ )	25.2	–8.5
$\text{NXC}(\text{CH}_3)_3$	1.09 (s, 9H)	49.8 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 34.0 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
$\text{SiMe}_2\text{-NX}$	0.39, 0.38 (s, 3H)	2.9, 2.8	–11.7
$\text{SiMe}_2$	0.34, 0.33 (s, 3H)	–2.1, –2.3	
$\text{SiMe}_3$	0.30	0.36	–7.0

El complejo **42** presenta en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN un sistema de espín ABCD, asignado a los protones del grupo  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-N}$  y un sistema AA'B correspondiente al anillo disilil-sustituido. La asimetría observada en el anillo monosilil-sustituido es consecuencia del diferente entorno que genera la presencia del segundo anillo sustituido con dos grupos silil-alquilo diferentes. Este mismo efecto causa la aparición de cuatro singletes para los cuatro grupos metilo de las dos unidades  $-\text{SiMe}_2$ . Los protones de los grupos  $-\text{SiMe}_3$  y *tert*-butilo generan además dos singletes adicionales. El espectro muestra también el juego de señales propio del sustituyente alilo.

El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **42** confirma esta asimetría observada en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN. Vuelven a observarse cambios en los desplazamientos químicos del carbono *ipso* del anillo ciclopentadienilo unido al fragmento  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$ , así como en los del carbono *ipso* del grupo *tert*-butilo, similares a los ya comentados para el derivado **41**.

El espectro de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC del compuesto **42** muestra tres resonancias para los tres átomos de silicio no equivalentes a  $\delta$  -8.5, -11.7 y -7.0 correspondientes a los grupos -SiMe<sub>2</sub> y -Si-CH<sub>2</sub>, -SiMe<sub>2</sub>-N $\text{X}$  y -SiMe<sub>3</sub>, respectivamente.

En la tabla 29 aparece un cuadro que resume los desplazamientos químicos de los átomos de carbono de la unidad C-SiMe<sub>2</sub>-N(<sup>t</sup>Bu) en los derivados **11**, **41**, **18** y **42**, y que permite una comparación de los mismos.

**Tabla 29.:** Datos comparativos de desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$ - y  $^{29}\text{Si}$ -RMN del grupo C-SiMe<sub>2</sub>-N en los compuestos **11**, **41**, **18** y **42**

CDCl <sub>3</sub>		<b>11</b>	<b>41</b>	<b>18</b>	<b>42</b>
$^{13}\text{C}$ -RMN	<b>C-<i>ipso</i> (Cp)</b>	113.8	120.6	112.7, 112.6	120.6
	<b>C-<i>ipso</i> (<sup>t</sup>Bu)</b>	58.6	49.9	59.5	49.8
	<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	4.9, 1.7	3.0	4.8, 2.4	2.9, 2.8
$^{29}\text{Si}$ -RMN	<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	-23.7	-12.1	-24.7	-11.7

En ninguno de los complejos **41** o **42** hemos podido detectar mediante las técnicas espectroscópicas de RMN empleadas ninguna evidencia sobre la naturaleza del grupo  $\text{X}$  que causa la ruptura del sistema amidosililciclopentadienilo, Si-N(<sup>t</sup>Bu)-M, generando el fragmento propuesto Si-N $\text{X}$ (<sup>t</sup>Bu). Es probable que el CDCl<sub>3</sub> sea el responsable de la transformación observada, mediante la activación de los enlaces C-D, C-Cl, para generar enlaces N-D, Zr-Cl. Para confirmarlo es necesario, sin embargo, la realización de algunos experimentos que se encuentran en desarrollo en la actualidad. Hemos decidido incluir en esta memoria estos resultados porque entendemos que el proceso observado avala de alguna manera la participación de la unidad amidosililciclopentadienilo en algunas transformaciones como algo más que un ligando meramente espectador.

## IV.4. Conclusiones

1. Se han preparado y caracterizado los nuevos complejos quirales alquilo *ansa*-amidosililciclopentadienilo con ligandos monosilil-ciclopentadienilo de titanio y circonio **27-33**, y disilil-ciclopentadienilo de circonio **35** y **36** por reacciones de alquilación de los correspondientes derivados cloro amidosililciclopentadienilo con diferentes agentes alquilantes.
2. Los complejos metilo **32** y bencilo **33** de circonio son capaces de isomerizar el doble enlace de la cadena alílica selectivamente al fragmento *trans*-1-propenilo. El comportamiento experimental de este proceso y los cálculos teóricos realizados permiten proponer un camino de isomerización novedoso, que implica un desplazamiento de hidrógeno a través del átomo de nitrógeno del ligando amidosililciclopentadienilo.
3. Los correspondientes derivados cloro **11** y **18** no producen la isomerización intramolecular de la olefina cuando se utiliza benceno-*d*<sub>6</sub> como disolvente.
4. Al utilizar cloroformo-*d*<sub>1</sub>, se produce la ruptura del puente silil-amido unido al anillo ciclopentadienilo y transcurre con la formación de los nuevos derivados **41** y **42** todavía no identificados en este momento.
5. Todos los complejos descritos han sido caracterizados estructuralmente en disolución mediante la aplicación de diferentes técnicas de RMN. Cuando los complejos se han aislado como sustancias puras se han podido caracterizar mediante análisis elemental. La presencia de varios diastereómeros en los derivados disilil-ciclopentadienilo **35** y **36** se ha podido determinar mediante la aplicación de varias técnicas de RMN.

## IV.5. Parte Experimental

### Descripción de las preparaciones

#### Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CH}_3]$ (**27**)

En la caja seca, se mezclan en un vial y, como sólidos, el derivado **26** (0.15 g, 0.44 mmol) y  $\text{MgClMe}(\text{THF})_2$  (0.10 g, 0.53 mmol). Sobre ellos, se añade THF (5 ml) a temperatura ambiente, observándose que la disolución cambia su color inicial de naranja a verde. La reacción se deja evolucionar bajo agitación durante 16-20 horas. Pasado este tiempo, se evapora el THF, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de  $\text{MgCl}_2$  de la disolución

verde. La evaporación a vacío de esta disolución permite obtener un aceite de color verde que se identifica como el complejo **27** (0.13 g, 0.41mmol, 93% rendimiento). Es necesaria la previa recristalización del producto en hexano para obtener los datos de análisis correctos.

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{17}H_{27}TiSiN$ : C, 63.52; H, 8.48; N, 4.36. Obtenido: C, 63.42; H, 8.73; N, 4.38.

#### Síntesis de $[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(\eta^5-C_5H_5)CH_3]$ (**28**)

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **27**, y partiendo del derivado **7** (0.24 g, 0.62 mmol) y  $MgClMe(THF)_2$  (0.16 g, 0.93 mmol), en tolueno (5 ml), se obtiene una espuma amarilla que se identifica como el compuesto **28** (0.21 g, 0.57 mmol, 91% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{17}H_{27}ZrSiN$ : C, 55.98; H, 7.46; N, 3.84. Obtenido: C, 55.90; H, 7.17; N, 4.01.

#### Síntesis de $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)CH_3]$ (**29**)

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **27**, y partiendo del compuesto **8** (0.1 g, 0.24 mmol) y  $MgClMe(THF)_2$  (0.09 g, 0.48 mmol) se obtiene un aceite de color naranja que se identifica como el derivado **29** (0.08 g, 0.2 mmol, 86% rendimiento). Es necesaria la previa recristalización del producto en hexano para obtener los datos de análisis correctos.

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{20}H_{35}TiSi_2N$ : C, 61.03; H, 8.98; N, 3.56. Obtenido: C, 59.66; H, 8.55; N, 4.09.

#### Síntesis de $[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)CH_3]$ (**30**)

Sobre una disolución del complejo **9** (0.21 g, 0.47 mmol) en dietiléter (5 ml), a 0 °C, se añade una disolución de LiMe 1.5M en  $Et_2O$  (0.63 ml, 0.94 mmol). La disolución inicialmente amarilla se transforma en una suspensión de color marrón. La mezcla se agita durante 12 horas más a temperatura ambiente. Pasadas estas horas, se evapora el dietiléter, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de LiCl de la disolución marrón. La evaporación a presión reducida de esta disolución permite obtener un aceite de color marrón que se identifica como el derivado **30** (0.19 g, 0.43 mmol, 92% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $C_{20}H_{35}ZrSi_2N$ : C, 54.97; H, 8.09; N, 3.20. Obtenido: C, 54.72; H, 8.26; N, 3.31.



### Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{CH}_3]$ (**31**)

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **27**, y partiendo del complejo **10** (0.13 g, 0.30 mmol) y  $\text{MgClMe}(\text{THF})_2$  (0.07 g, 0.38 mmol) se obtiene un aceite de color verde que se identifica como el derivado **31** (0.10 g, 0.24 mmol, 80% rendimiento). Es necesaria la previa recristalización del producto en hexano para obtener los datos de análisis correctos.

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{TiSi}_2\text{N}$ : C, 63.06; H, 8.92; N, 3.34. Obtenido: C, 61.06; H, 8.57; N, 3.71.

### Síntesis de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{CH}_3]$ (**32**)

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **30**, y partiendo del derivado **11** (0.16 g, 0.33 mmol) y  $\text{LiMe}$  1.5M en dietiléter (0.44 ml, 0.66 mmol) se obtiene un aceite de color marrón que se identifica como el complejo **32** (0.13 g, 0.28 mmol, 88% rendimiento). Es necesaria la previa recristalización del producto en hexano para obtener los datos de análisis correctos.

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{ZrSi}_2\text{N}$ : C, 57.08; H, 8.08; N, 3.03. Obtenido: C, 56.70; H, 7.99; N, 2.90.

### Síntesis de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{CH}_2\text{Ph}]$ (**33**)

Sobre una disolución en THF del compuesto **11** (0.26 g, 0.53 mmol), a 0 °C, se añade una disolución del derivado magnesiano  $\text{MgClCH}_2\text{Ph}$  2M en THF (0.52 ml, 1.06 mmol). La disolución inicialmente amarilla se transforma en una suspensión de color amarillo. La mezcla de reacción se calienta durante 3 días a 50 °C. Pasado este tiempo, se evapora el THF, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de  $\text{MgCl}_2$  de la disolución amarilla. La evaporación a presión reducida de esta disolución permite obtener un aceite de color amarillo que se identifica como el derivado **33** (0.26 g, 0.48 mmol, 93% rendimiento). Es necesaria la previa recristalización del producto en hexano para obtener los datos de análisis correctos.

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{ZrNSi}_2$ : C, 62.39; H, 7.67; N, 2.60. Obtenido: C, 62.25; H, 8.39; N, 2.22.

**Síntesis de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{cis-+trans-CH=CHCH}_3)\text{-3-SiMe}_3\}\text{CH}_3]$  (35)**

Sobre una disolución del complejo **17** (0.24 g, 0.5 mmol) en dietiléter (5 ml), a 0 °C, se añade una disolución de LiMe 1.5M en dietiléter (0.5 ml, 0.74 mmol). La disolución inicialmente amarilla se transforma en una suspensión de color marrón. La mezcla se agita durante 2 horas más a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se evapora el dietiléter, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de LiCl de la disolución marrón. La evaporación a vacío de esta disolución permite obtener un aceite de color marrón que se identifica como el derivado **35**, que se obtiene como una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* (0.21 g, 0.39 mmol, 90% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{ZrNSi}_3$ : C, 56.10; H, 8.49; N, 2.62. Obtenido: C, 55.62; H, 8.54; N, 2.22.

**Síntesis de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{CH}_3]$  (36)**

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **35**, y partiendo del derivado **18** (0.15 g, 0.27 mmol) y LiMe 1.5M en dietiléter (0.36 ml, 0.54 mmol) se obtiene un aceite de color marrón que se identifica como el compuesto **36** (0.11 g, 0.2 mmol, 79% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{ZrNSi}_3$ : C, 56.10; H, 8.49; N, 2.62. Obtenido: C, 55.96; H, 9.17; N, 3.05.

**Preparación de la muestra para el estudio espectroscópico de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_3]$  (37)**

Una disolución en benceno- $d_6$  (0.75 mL) del compuesto **32** (0.1 g, 0.22 mmol) se calienta a 120 °C durante 10 días para dar lugar a una disolución marrón oscura que se identifica por espectroscopia de RMN como el derivado **37**.

**Síntesis de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^i\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_2\text{Ph}]$  (38)**

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **37**, partiendo del complejo **33** (0.11 g, 0.20 mmol) y calentando a 120 °C durante 14 días se obtiene una disolución marrón que permite la identificación espectroscópica del compuesto **38**.

El compuesto **38** también puede ser obtenido a nivel preparativo. Sobre una disolución del complejo **11** (0.18 g, 0.37 mmol) en THF (5 mL), a 0 °C, se añade una disolución del

MgClCH<sub>2</sub>Ph 2M en THF (0.4 ml, 0.74 mmol). La disolución inicialmente amarilla se transforma en una suspensión de color amarillo. La mezcla de reacción se calienta durante 3 días a 50 °C para obtener el derivado **33**. La disolución que contiene el compuesto **33** se mantiene durante 6 días a 120 °C. Pasado este tiempo, se evapora el THF, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de MgCl<sub>2</sub> de la disolución marrón. La evaporación a vacío de esta disolución permite obtener un aceite de color marrón que se identifica como el complejo **38** (0.14 g, 0.26 mmol, 70% rendimiento).

Análisis elemental (%) calculado para C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>ZrNSi<sub>2</sub>: C, 62.39; H, 7.67; N, 2.60. Obtenido: C, 62.07; H, 7.30; N, 2.71.

#### Síntesis de [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>] (**39**)

Una disolución de Li<sup>13</sup>CH<sub>3</sub> 1.5M en dietiléter (0.42 ml, 0.64 mmol) se añade sobre una disolución del derivado **11** (0.15 g, 0.32 mmol) en dietiléter (5 ml), enfriada a 0 °C. La disolución inicialmente amarilla se transforma en una suspensión de color amarillo. La mezcla se agita durante 12 horas más a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se evapora el dietiléter, se añade hexano (2 x 3 mL) y mediante filtración, se separa el precipitado de LiCl de la disolución amarilla. La evaporación a presión reducida de esta disolución permite obtener un aceite de color amarillo que se identifica por espectroscopia de RMN como el compuesto **39** (0.11 g, 0.24 mmol, 74% rendimiento).

#### Preparación de la muestra para el estudio espectroscópico de [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu){η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>(*trans*-CH=CHCH<sub>3</sub>)}<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>] (**40**)

Una disolución en benceno-*d*<sub>6</sub> (0.75 mL) del compuesto **39** (0.09 g, 0.19 mmol) se calienta a 120 °C durante 10 días para dar lugar a una disolución marrón oscura que se identifica por espectroscopia de RMN como el derivado **40**.

#### Preparación de la muestra para el estudio espectroscópico de [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (**41**)

Una disolución en cloroformo-*d*<sub>1</sub> (0.75 mL) del compuesto **11** (0.12 g, 0.25 mmol) se calienta a 140 °C durante una semana para dar lugar a una disolución marrón oscura que se identifica por espectroscopia de RMN como el derivado **41**.

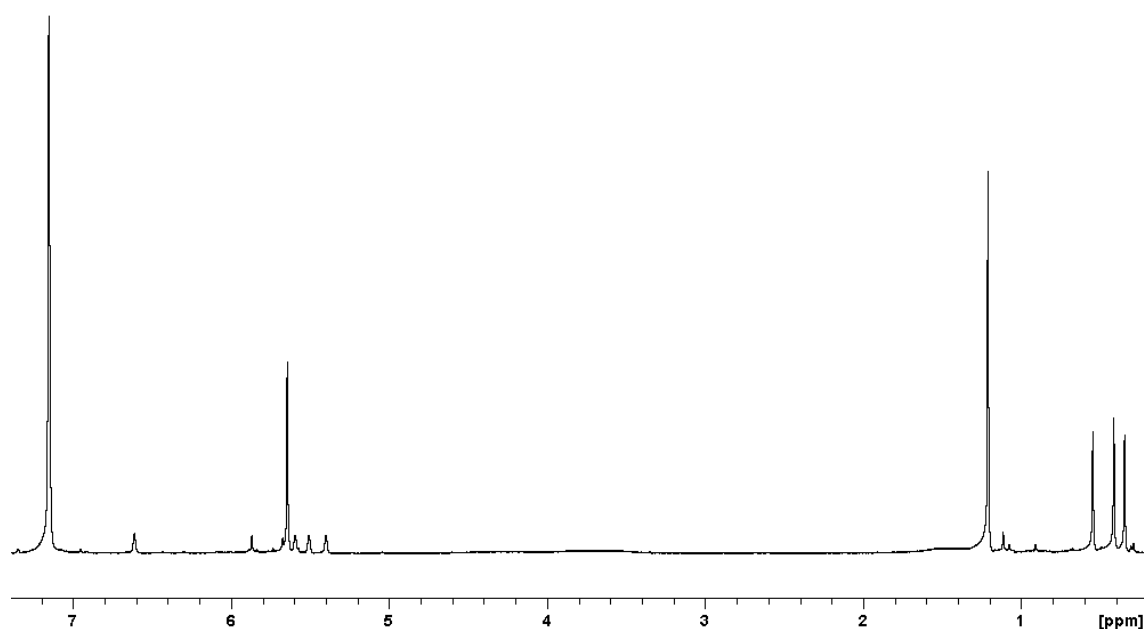
**Preparación de la muestra para el estudio espectroscópico de  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{-3-SiMe}_3)\text{Cl}_2]$  (**42**)**

Mediante un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **41**, y partiendo del compuesto **18** (0.11 g, 0.20 mmol) y calentando a 140 °C durante 2 semanas se obtiene una disolución marrón oscura que se identifica por espectroscopia de RMN como el derivado **42**.

Espectros

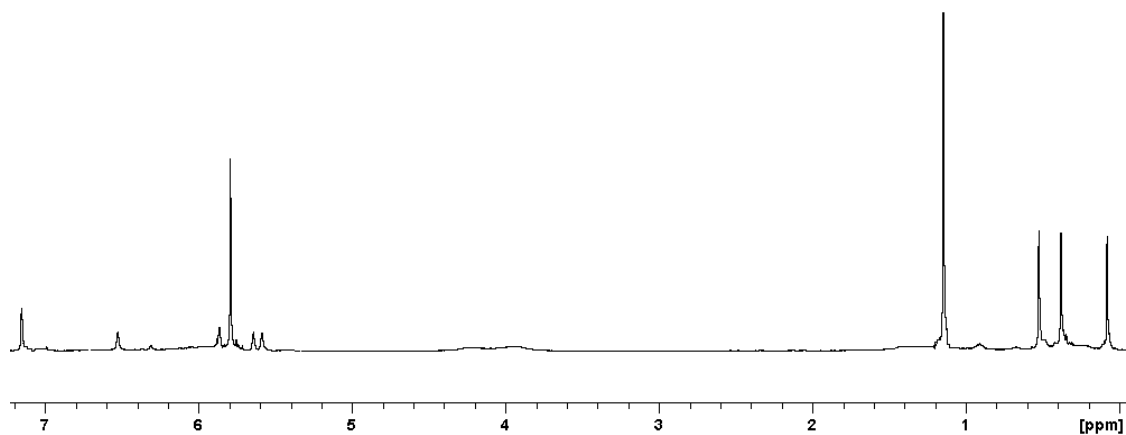
$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CH}_3]$  **27**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



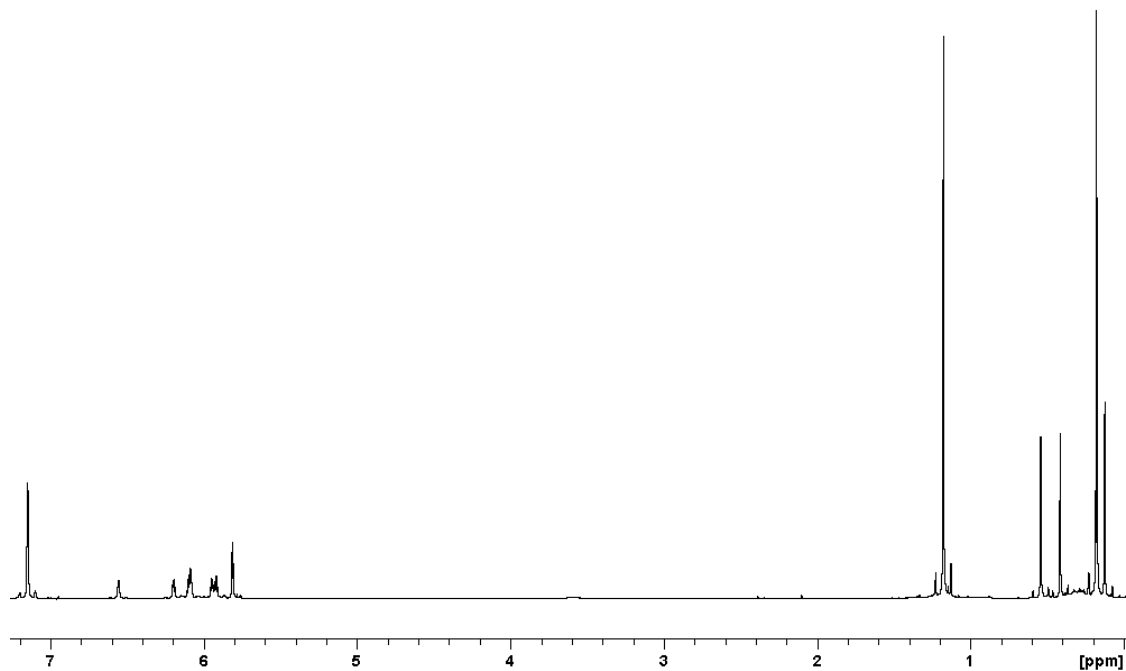
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CH}_3]$  **28**

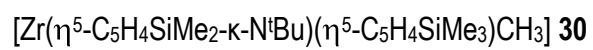
$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



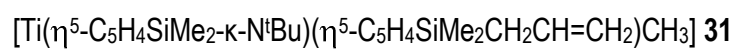
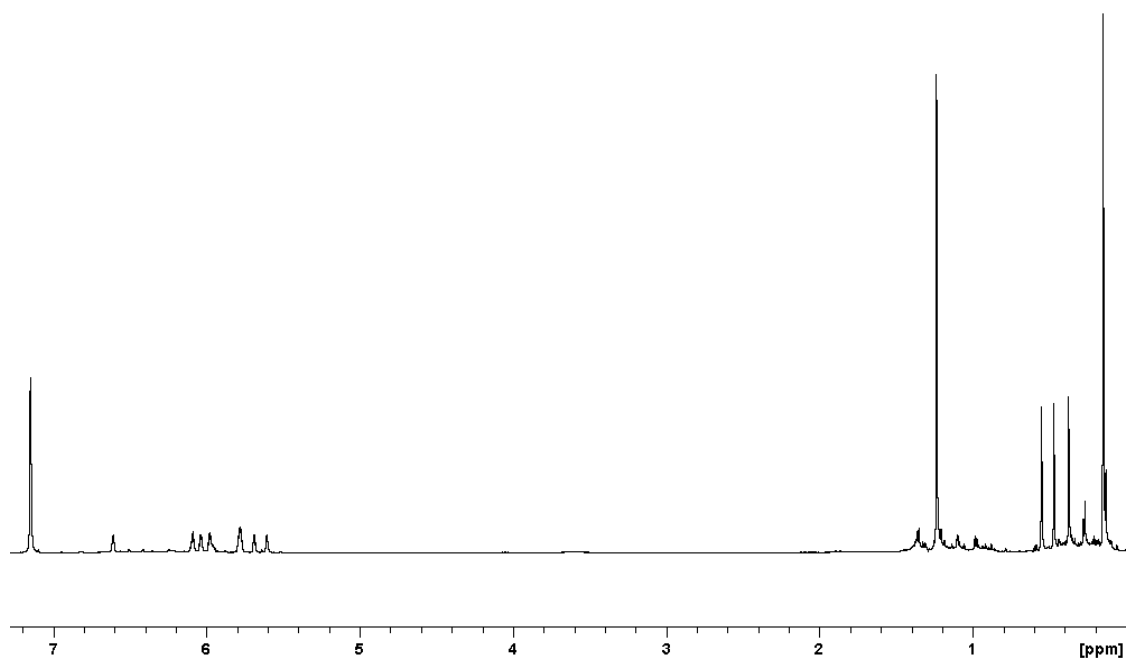
$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{CH}_3]$  **29**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

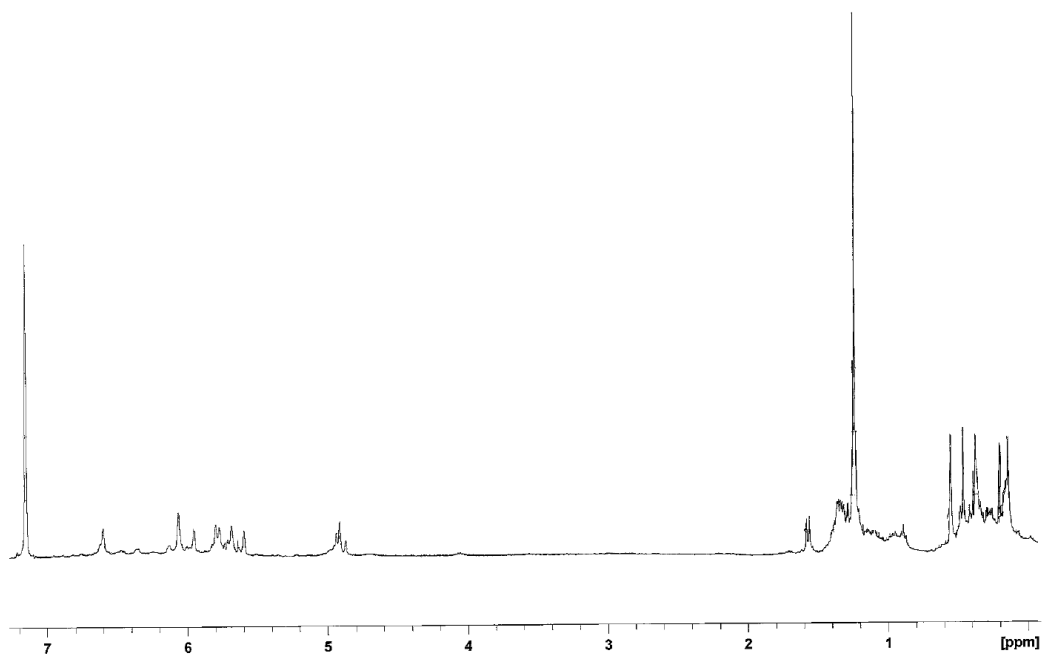




$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

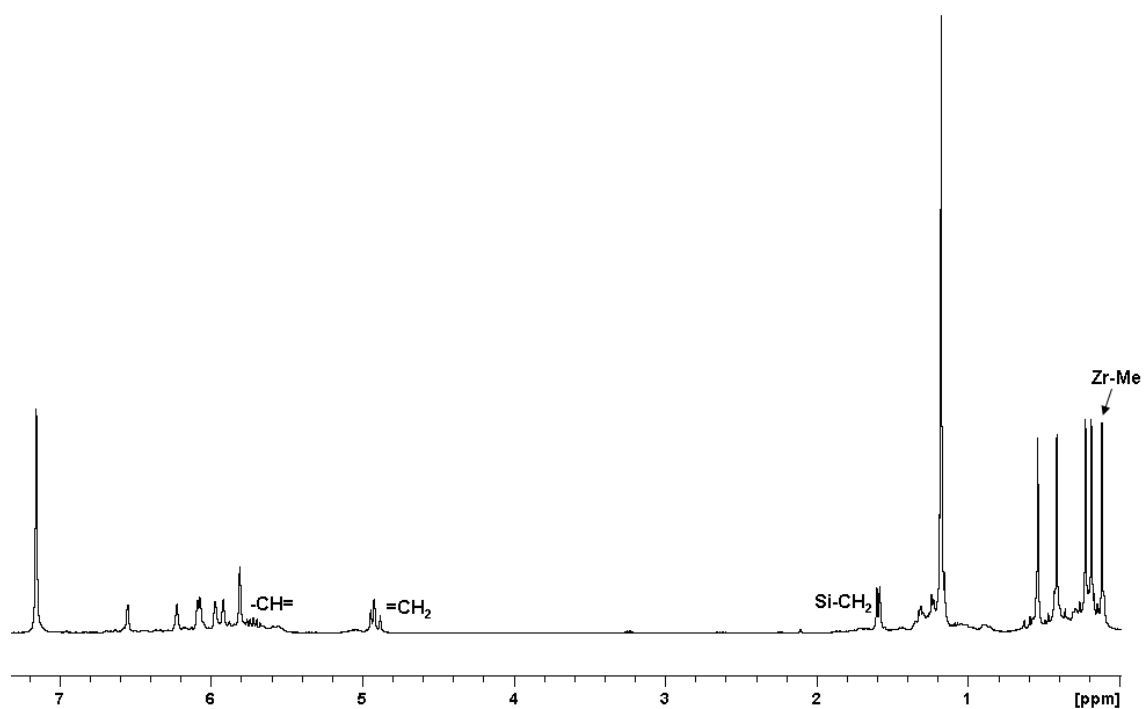


$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

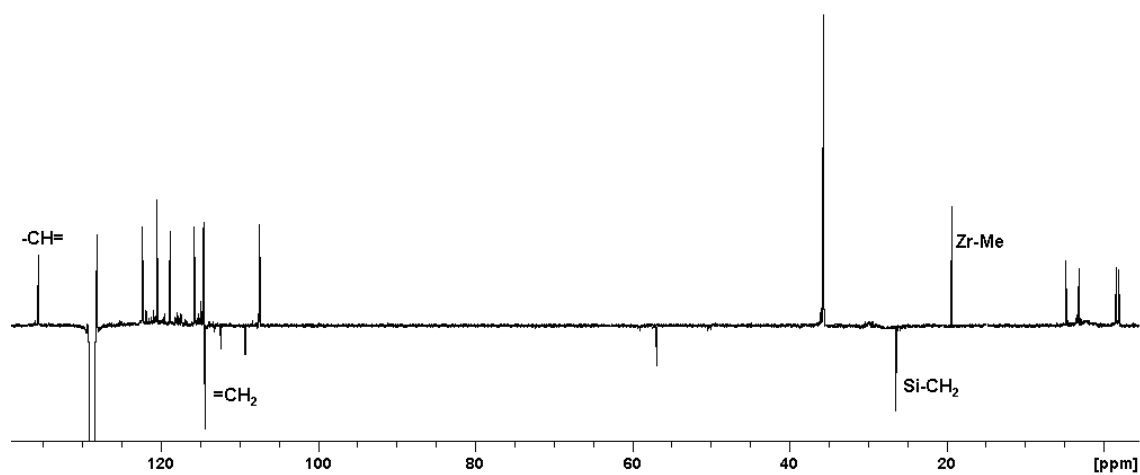


$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{CH}_3]$  **32**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

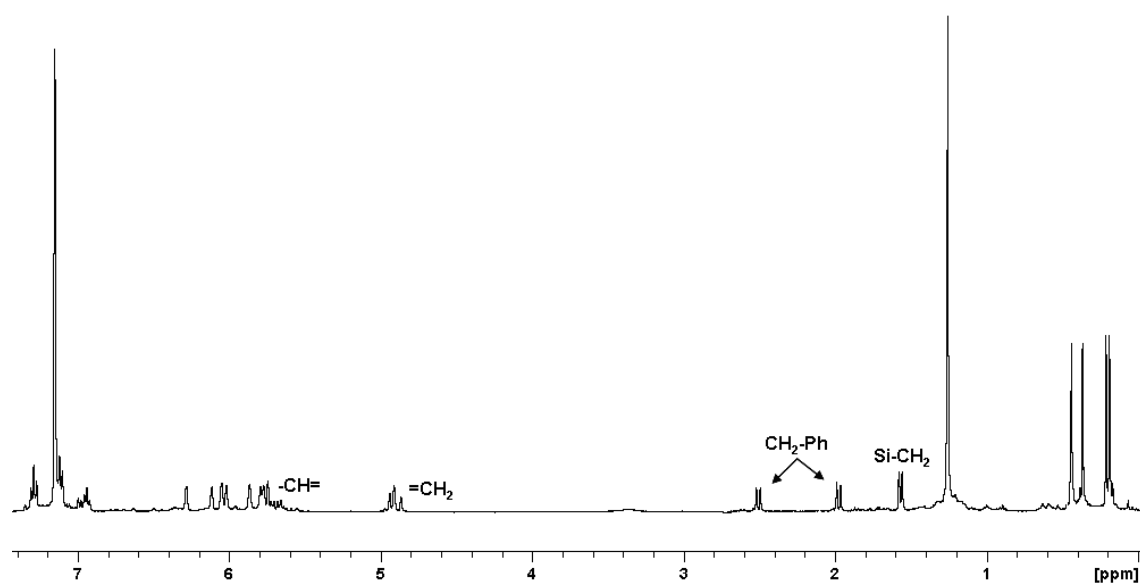


$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)

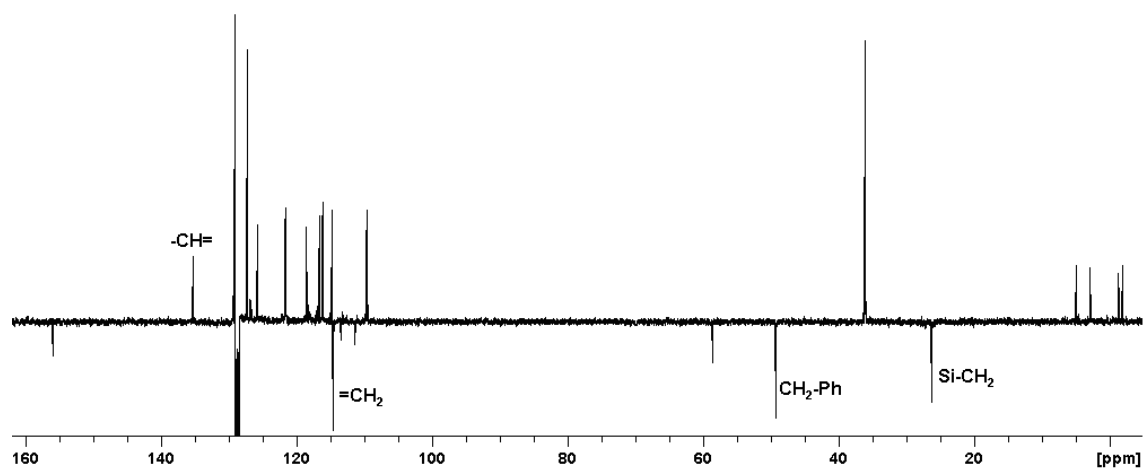


$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{CH}_2\text{Ph}]$  **33**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



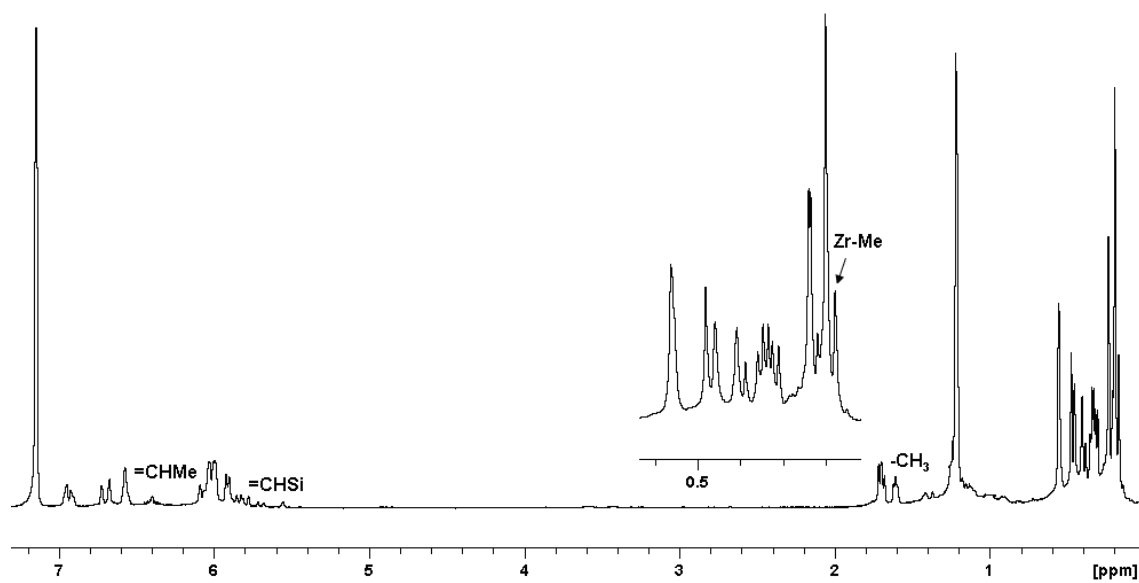
$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)



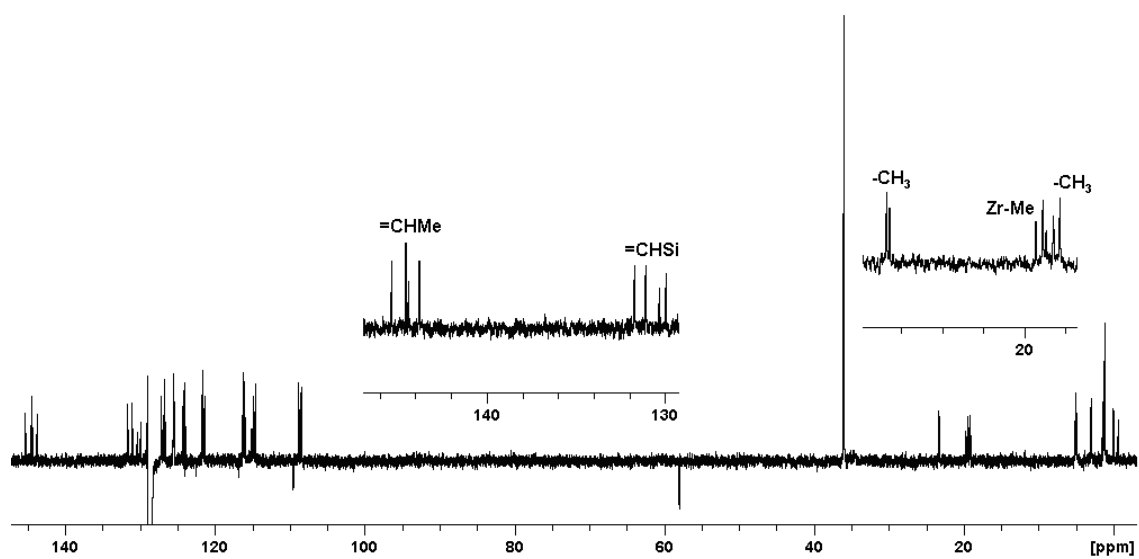


[Zr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa$ -N<sup>t</sup>Bu){ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-SiMe<sub>2</sub>(*cis*-+*trans*-CH=CHCH<sub>3</sub>)-3-SiMe<sub>3</sub>}CH<sub>3</sub>]**35**

<sup>1</sup>H-RMN C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

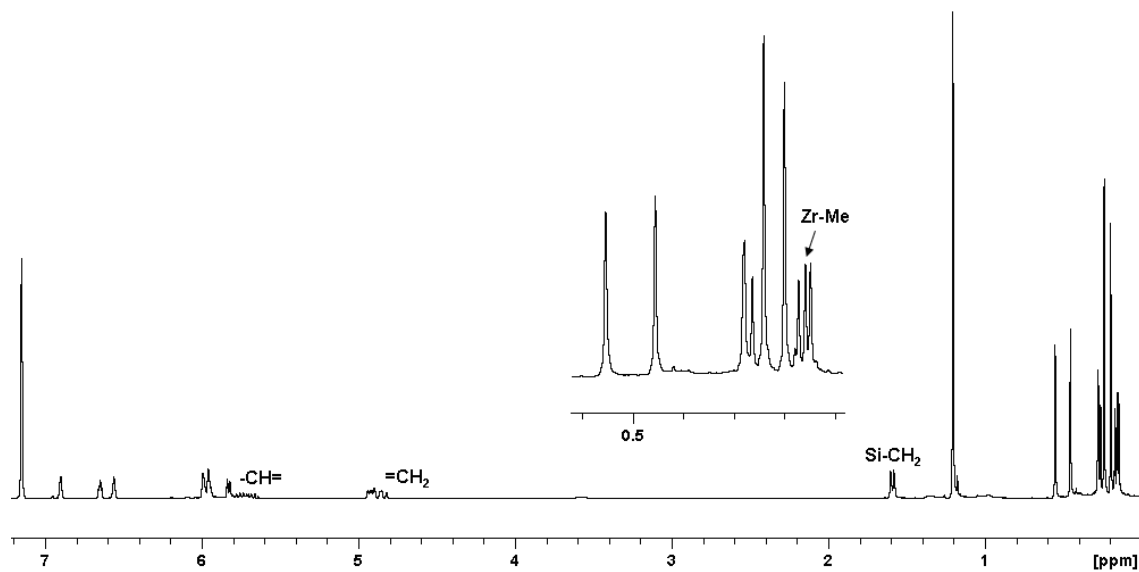


<sup>13</sup>C-RMN (APT)

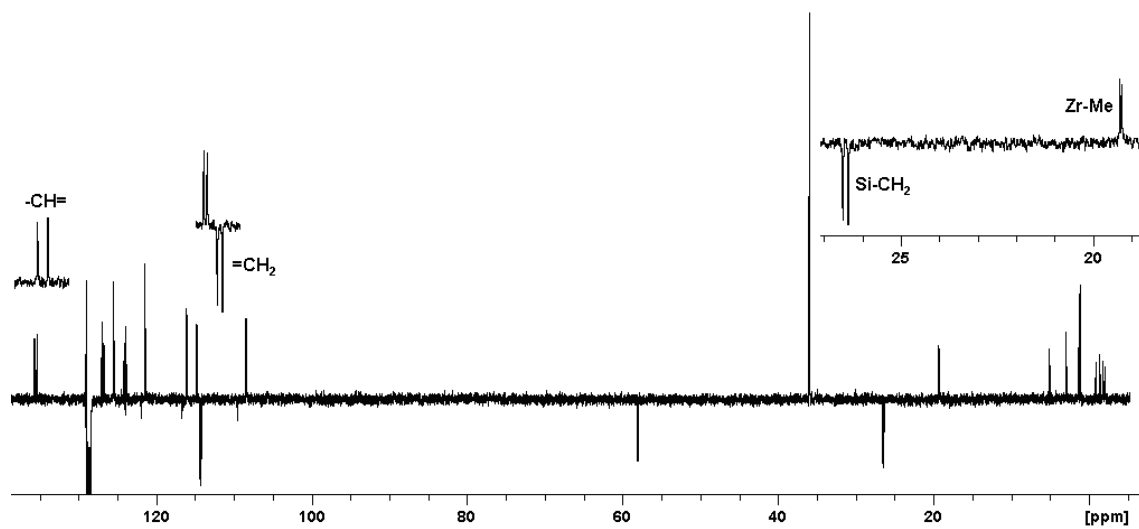


$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{CH}_3]$  **36**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

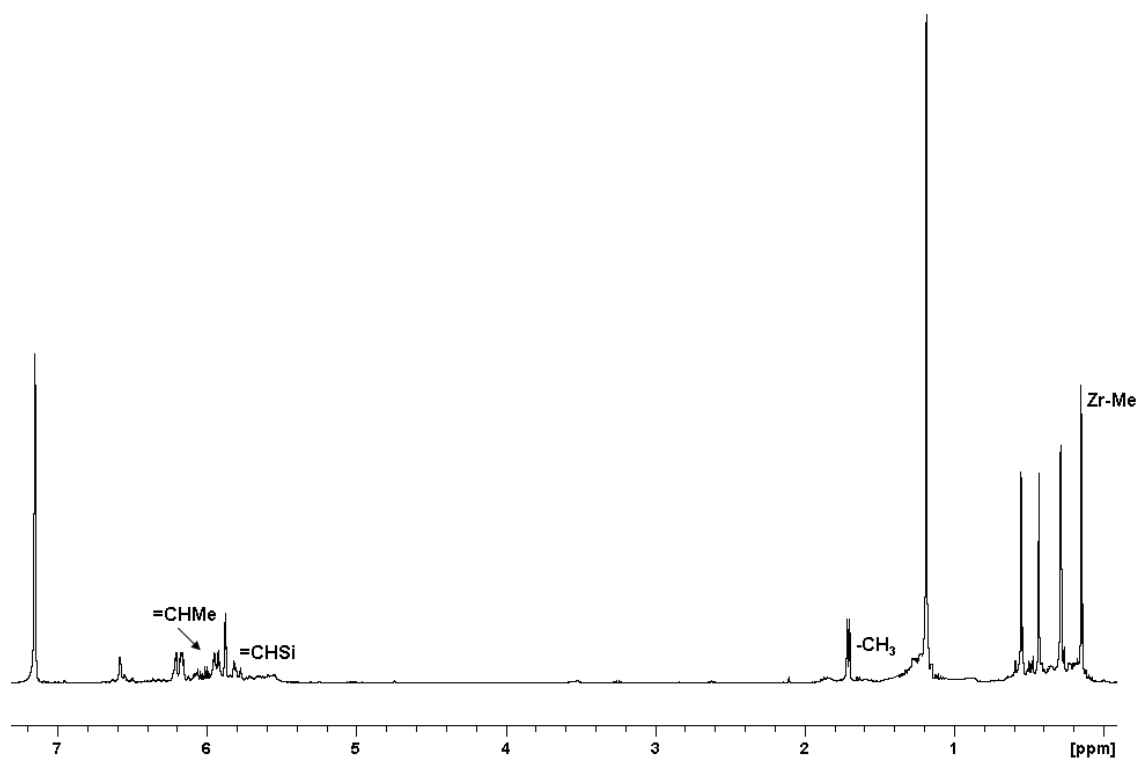


$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)

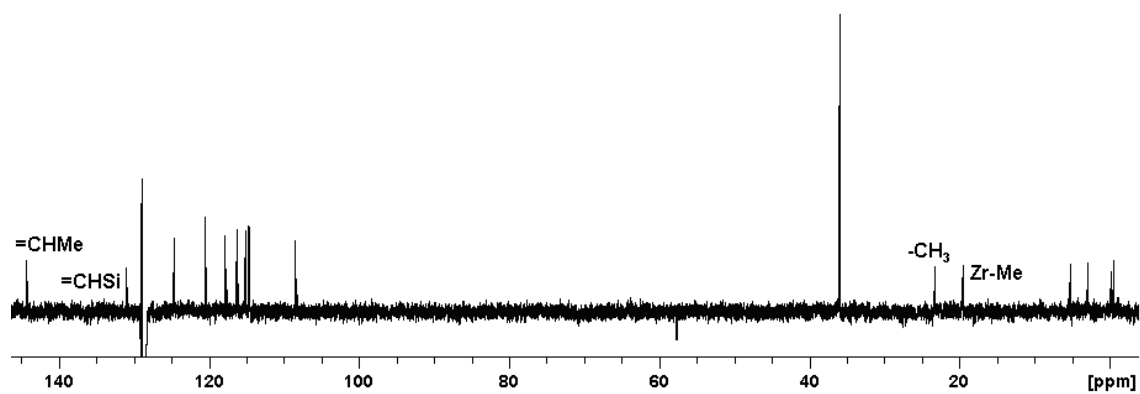


$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-K-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_3]$  **37**

$^1\text{H-RMN C}_6\text{D}_6$

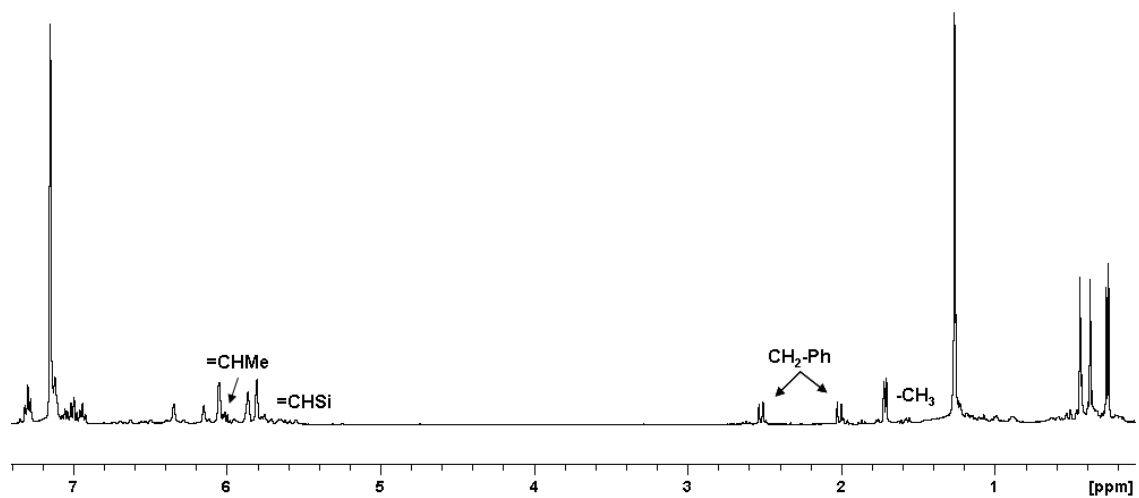


$^{13}\text{C-RMN (APT)}$

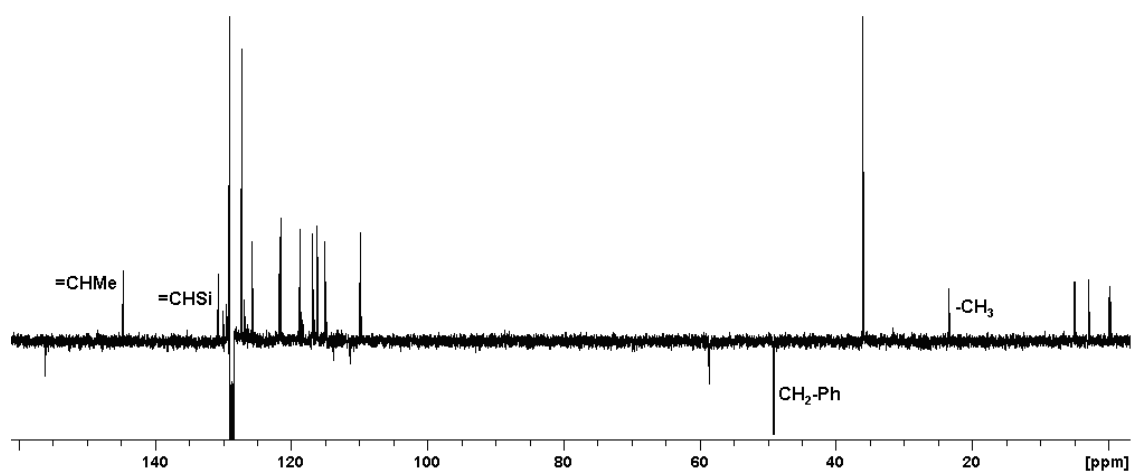


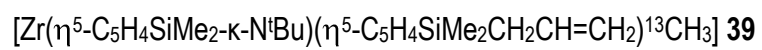
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{trans-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_2\text{Ph}]$  **38**

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

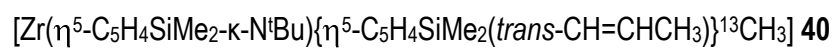
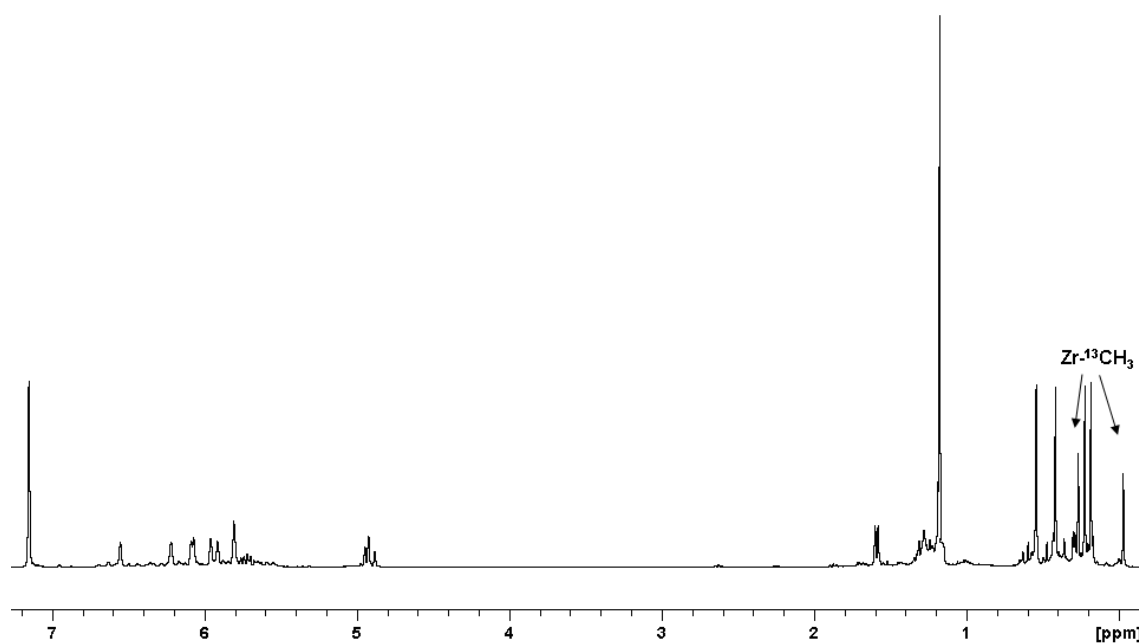


$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)

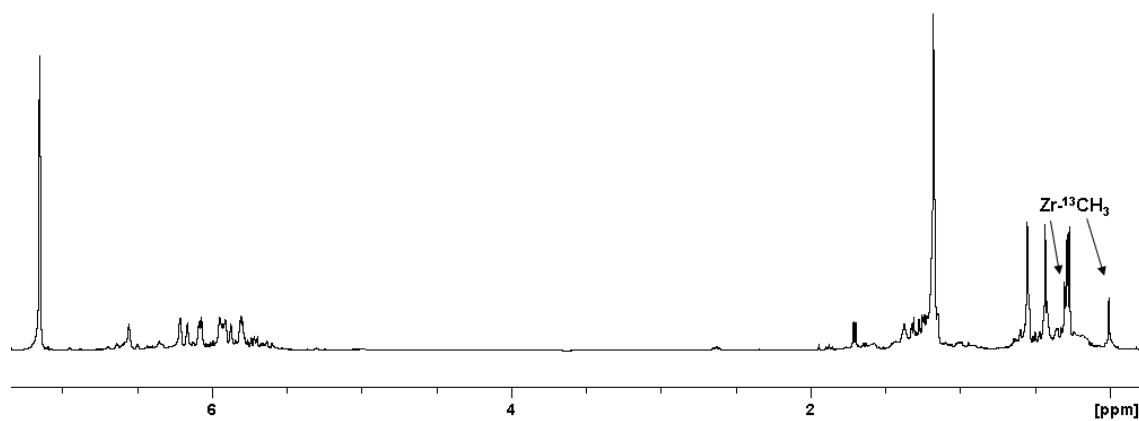




$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



## IV.6. Bibliografía

- [1] R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, *Organometallics* **1995**, *14*, 4617; C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Frohlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760; M. C. Baird, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1471; A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587; J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2495.
- [2] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836; J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448.
- [3] Y. X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- [4] J. Z. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- [5] Y. Mu, C. T. Aitken, B. Cote, J. F. Harrod, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 264; T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22; H.-G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047; F. Gauvin, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1638.
- [6] J. Y. Corey, X.-H. Zhu, *Organometallics* **1992**, *11*, 672; M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1992**, *11*, 1095.
- [7] B. D. Stubbart, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149; S. Tobisch, *Chem., Eur. J.* **2008**, *14*, 8590.
- [8] C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962.
- [9] J. P. Collman, L. S. Hege, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry* **1980**, 536; R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals* **1994**, Second Edition, Wiley-Interscience, p. 60.
- [10] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93; S. C. Yoon, B.-J. Bae, I.-H. Suh, J. T. Park, *Organometallics* **1999**, *18*, 2049; J. T. Park, S. C. Yoon, B.-J. Bae, W. S. Seo, I.-H. Suh, T. K. Han, J. R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269.
- [11] G. Martínez, P. Royo, *Organometallics* **2005**, *24*, 4782.
- [12] C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 445.
- [13] E. Royo, S. Acebrón, M. G. E. Mosquera, P. Royo, *Organometallics* **2007**, *26*, 3831.
- [14] J. Cano, P. Gómez-Sal, G. Heinz, G. Martínez, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- [15] M. V. Galakhov, G. Heinz, P. Royo, *Chem. Commun.* **1998**, 17.
- [16] P. Nicolás, P. Royo, M. V. Galakhov, O. Blaque, H. Jacobsen, H. Berke, *Dalton Trans.* **2004**, *18*, 2943.
- [17] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [18] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.
- [19] D. J. Crowther, R. F. Jordan, N. C. Baenziger, A. Verma, *Organometallics* **1990**, *9*, 2574.
- [20] J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3491; W. A. Herrmann, M. Prinz, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, Vol. 3 p. 1119; S. Otsuka, K. Tani, *Transition Metals for Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, Vol. 1, p. 147; G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*; John Wiley and Sons: New York, **1992**, p. 12.
- [21] A. Al-Humydi, J. C. Garrison, W. J. Youngs, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 193.

- [22] C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2248.
- [23] S. Majumder, A. L. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 27, 1174.
- [24] P. J. Chirik, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, 24, 5407; P. Bazinet, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, 28, 2285.
- [25] S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17423; J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2241.
- [26] K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15104; T. R. Cundari, T. V. Grimes, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13172; J. R. Fulton, M. W. Bouwkamp, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8799; H. M. Hoyt, F. E. Michael, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1018; T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2677.
- [27] M. J. Calhorda, *Chem. Commun.* **2000**, 801.
- [28] A. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2539.





## Capítulo V

### Procesos Catalíticos

---

#### V.1. Isomerización de Olefinas

V.1.1. Reactividad catalítica de los complejos hidruro de circonio

V.1.2. Reactividad del complejo zirconaciclo **21**

#### V.2. Deshidropolimerización de Silanos

V.2.1. Reactividad catalítica de complejos metilo de titanio y circonio e hidruro de circonio

#### V.3. Hidrosililación de Olefinas

V.3.1. Reactividad catalítica de complejos metilo de titanio y circonio e hidruro de circonio

V.3.2. Reacciones de hidrosililación intramolecular

#### V.4. Conclusiones

#### V.5. Parte Experimental

#### V.6. Bibliografía



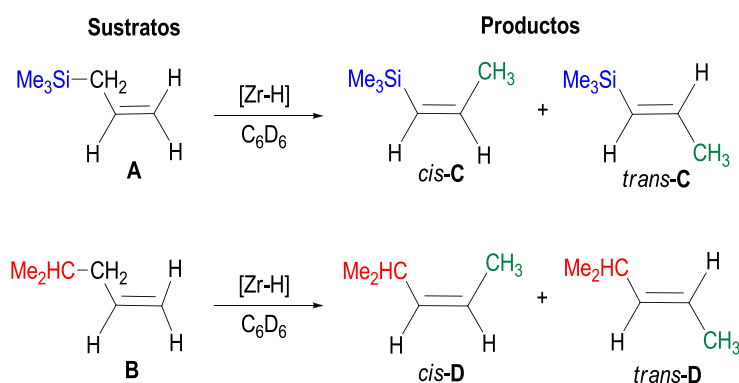
## V.1. Isomerización de Olefinas

Tal y como hemos comentado en el primer capítulo de esta memoria, los complejos ciclopentadienilo de metales del grupo 4 juegan un papel importante en las reacciones de isomerización de alquenos, ya que a menudo este proceso tiene lugar como reacción secundaria en los procesos de polimerización de olefinas catalizados por estos derivados.<sup>[1]</sup> En general, el proceso de isomerización tiene lugar a través de mecanismos de inserción-eliminación, y está demostrado que la velocidad de isomerización de olefinas terminales es, en general, mayor que la de olefinas internas, debido a una inserción más favorable del doble enlace C=C en el enlace M-H. La isomerización genera frecuentemente una mezcla de los posibles isómeros olefínicos *cis* y *trans*. La preferencia por una forma u otra queda determinada por el catalizador y por la presencia de ciertos grupos funcionales en la olefina.<sup>[2]</sup> Es bien conocida la mayor estabilidad termodinámica de las olefinas *trans* en relación con sus isómeros *cis*, que se encuentran muchas veces como producto mayoritario solo en las primeras etapas de la reacción.

### V.1.1. Reactividad catalítica de los complejos hidruro de circonio

El proceso de isomerización intramolecular que observamos durante los intentos de síntesis del derivado hidruro **22** y que conduce a la preparación del derivado zirconaciclo **21**, tal y como se ha relatado en el capítulo III de esta memoria, nos condujo a utilizar los complejos monohidruro de circonio **19** y **20** como potenciales catalizadores de la isomerización de olefinas.

Los ensayos que se describen en el esquema 45 se han llevado a cabo en tubos de RMN valvulados con cierre de teflón, introduciendo disoluciones en benceno- $d_6$  del catalizador bajo estudio junto con la olefina terminal.



**Esquema 45.:** Isomerización de alquenos terminales

Seleccionamos los derivados aliltrimetilsilano (**A**) y 4-metil-1-penteno (**B**) con la intención de estudiar el efecto que el sustituyente sililo podría tener frente al grupo alquilo en la reacción de isomerización. Los experimentos se han realizado a diferentes temperaturas.

Los datos de conversión y distribución de los productos resumidos en la tabla 30 se refieren a tiempos de reacción de 48 horas, excepto cuando se indica > 72 horas, y se han determinado mediante métodos espectroscópicos de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN.

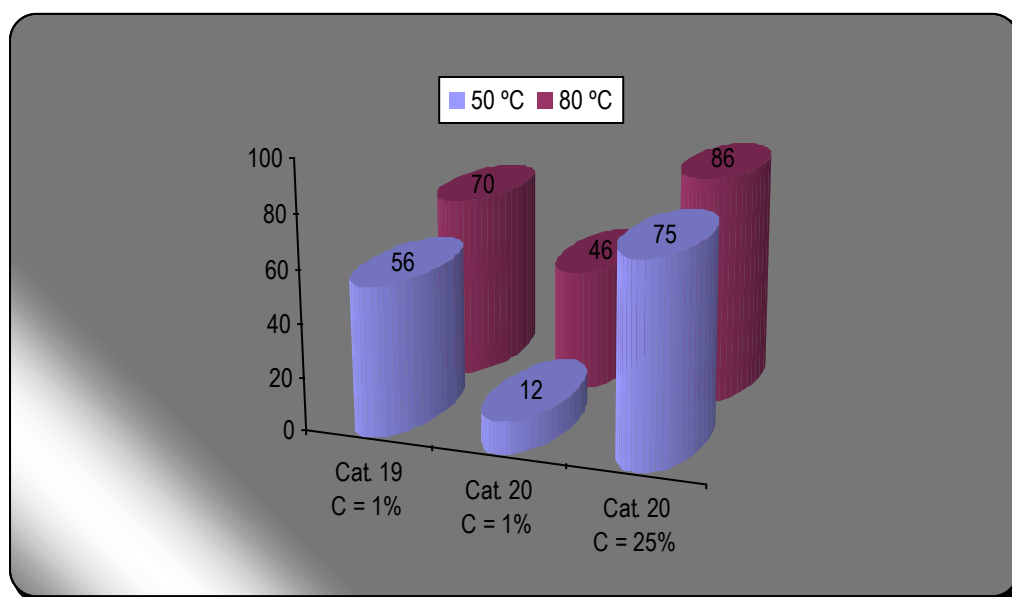
**Tabla 30.:** Datos de la isomerización de aliltrimetilsilano (**A**) y 4-metilpenteno (**B**)

Sustrato	Entrada	Cat.	[Cat]/[S] (mol %)	Condiciones	Conversión (%)	Distribución <i>cis:trans</i> (%)
<b>A</b>	1	<b>19</b>	1	50 °C	36	44:56
	2			80 °C	59	30:70
	3			100 °C	66	26:74
	4		25	t. a.	36	48:52
	5			t. a., > 72h	58	25:75
	6	<b>20</b>	1	50 °C	28	88:12
	7			80 °C	41	54:46
	8			100 °C	53	39:61
	9		25	50 °C	28	46:54
	10			80 °C	51	14:86
<b>B</b>	11	<b>19</b>	1	50 °C	24	14:86
	12			80 °C	41	9:91
	13			80 °C, > 72h	62	8:92
	14	<b>20</b>	1	50 °C, > 72h	3	0:100
	15			80 °C, > 72h	9	0:100

Tal y como se deduce de estos resultados, ambos catalizadores son activos en la isomerización de olefinas terminales, con conversiones que no superan en ningún caso el 66%. En general, el aumento de la concentración del catalizador y/o de la temperatura de reacción conduce a un aumento de la conversión. El complejo **19**, con un anillo ciclopentadienilo sin sustituir, es algo más activo que **20**, catalizando el proceso incluso a temperatura ambiente cuando se utiliza una concentración [Cat]/[S] del 25%.

En el caso de la olefina **A** (Entradas 1-10), ambos catalizadores producen una mezcla de *cis*-+*trans*-trimetil-1-propenilsilano (*cis*-**C**, *trans*-**C**), con distribuciones *cis:trans* en las que el porcentaje del isómero *trans* aumenta al incrementar la concentración del catalizador, la temperatura y/o el tiempo de reacción (Gráfico 1).

**Gráfico 1.:** Distribución (%) de *trans*-**C** obtenida con **19** y **20** frente a la concentración y la temperatura, (48 horas de reacción).

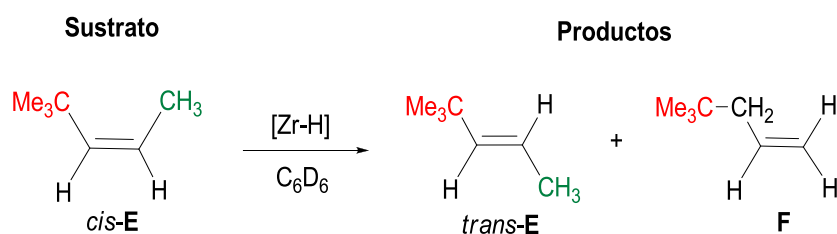


Hay una importante diferencia en la distribución *cis:trans* que se obtiene con cada uno de los catalizadores **19** (44:56) y **20** (88:12), en las mismas condiciones (Entradas 1 y 6). Mientras que el derivado **19** presenta escasa selectividad *cis:trans* en la isomerización a cualquiera de los valores de temperatura, el complejo **20**, que posee un anillo ciclopentadienilo monosustituido muestra a 50 °C una alta selectividad hacia la formación del isómero *cis*-**C**. Si se tiene en cuenta el mecanismo de inserción-eliminación por el que transcurre la isomerización, la especie de transición de cuatro centros necesaria para la formación de *trans*-**C** ha de estar menos favorecida

estéricamente en el complejo **20** que en el derivado con el anillo sin sustituir, **19**. Esto puede ser la causa de la alta selectividad hacia el isómero *cis*-**C** observada con el catalizador **20** a 50 °C.

Cuando se utiliza como sustrato la olefina **B** (Entradas 11-15), ambos catalizadores **19** y **20** permiten la obtención de altos porcentajes de *trans*-4-metil-2-penteno (*trans*-**D**), independientemente de la temperatura de reacción.

Dentro de nuestros objetivos, también estuvimos interesados en estudiar los procesos de isomerización de olefinas internas, analizando la transformación mutua entre los isómeros *cis* y *trans*. De esta forma, hemos elegido una mezcla de isómeros *cis*+*trans* de la olefina **C** (Esquema 45) que se obtiene comercialmente como una mezcla 40:60, respectivamente. También hemos seleccionado la olefina 4,4-dimetil-2-penteno (**E**) (Esquema 46). Los complejos **19** y **20** han sido estudiados como catalizadores de los procesos de isomerización de estas olefinas. Los resultados se recogen en la tabla 31.



**Esquema 46.:** Isomerización de alquenos internos

Los datos de la distribución *cis:trans* inicial y final de los sustratos y productos resumidos en la tabla 31 se refieren a tiempos de reacción de 48 horas, excepto cuando se indica > 72 horas, y se han determinado mediante métodos espectroscópicos de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN. En ausencia de catalizador, disoluciones en benceno- $d_6$  de las olefinas *cis*-+*trans*-**C** y *cis*-**E** no presentan ninguna modificación de la distribución de los isómeros después de haber calentado a 140 °C durante una semana.

La isomerización del isómero *cis* al *trans* tiene lugar para ambas olefinas, **C** y **E**, a cualquiera de las temperaturas ensayadas con el catalizador **19**. En el caso de la olefina **C** (Entradas 1 y 2), con una proporción *cis:trans* inicial de 40:60, se obtiene, con el catalizador **19** y temperaturas suaves, una proporción final de 0:100 después de 72 horas de reacción. Como era de esperar, ni siquiera el aumento de la temperatura a 80 °C permite observar, después de una semana de reacción, la formación de la correspondiente olefina terminal, **A**.

**Tabla 31.:** Datos de la isomerización de trimetil-1-propenilsilano (**C**) y 4,4-dimetil-2-penteno (**E**)

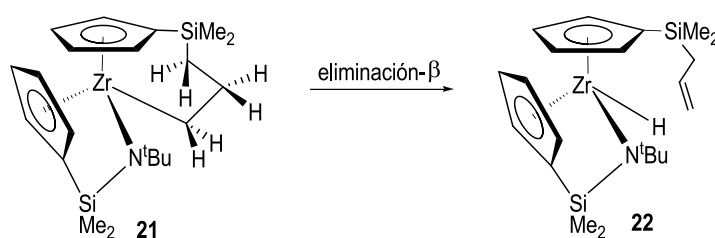
Sustrato	Entrada	Cat.	[Cat]/[S] (mol %)	Condiciones	Distribución inicial ( <i>cis</i> : <i>trans</i> ) (%)	Distribución final ( <i>cis</i> - <b>C</b> : <i>trans</i> - <b>C</b> ) (%)	Distribución final ( <i>cis</i> - <b>E</b> : <i>trans</i> - <b>E</b> : <b>F</b> ) (%)
<b>C</b>	1	<b>19</b>	6	50 °C	40:60	12:88	-
	2			50 °C, > 72h		0:100	-
<b>E</b>	3	<b>19</b>	6	80 °C	100:0	-	79:16:5
	4	<b>20</b>	6	80 °C		-	91:0:9

La isomerización de *cis*-**E**, conduce con el catalizador **19** a una distribución *cis*-**E**:*trans*-**E**:3-*terc*-butil-1-propeno (**F**) final de 79:16:5 (Entrada 3). En cambio, el complejo **20** produce, en las mismas condiciones, distribuciones *cis*-**E**:*trans*-**E**:**F** de 91:0:9 (Entrada 4).

Los productos *cis*-**C**, *trans*-**C** y *trans*-**E** han sido espectroscópicamente caracterizados por comparación con los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN de muestras disponibles comercialmente. Las olefinas *cis*-**D**, *trans*-**D**<sup>[3]</sup> y **F**<sup>[4]</sup> han sido caracterizadas mediante  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN y su estructura confirmada por comparación con datos de RMN en la bibliografía. Los datos de los productos *cis*-+*trans*-**D** y **F** se recogen en la parte experimental de este capítulo.

### V.1.2. Reactividad del derivado zirconaciclo **21**

Tal y como se ha descrito en el capítulo III, el derivado zirconaciclo **21** se propone como modelo de los intermedios Zr-alquilo a través de los que se da el proceso de isomerización. Para ello, **21** debería ser capaz de producir la eliminación de hidrógeno- $\beta$ , para generar el monohidruro **22** (Esquema 47), que en este caso solo se observa como producto cinético del proceso.



**Esquema 47.:** Proceso de eliminación- $\beta$

Para confirmar la capacidad de esta especie para dar esos procesos de eliminación de hidrógeno- $\beta$  y por tanto su naturaleza de “intermedio” de la isomerización, se investigó su reactividad frente a olefinas externas. Al igual que en los experimentos descritos en el apartado anterior, las pruebas se llevaron a cabo en tubos de RMN valvulados introduciendo la disolución en benceno- $d_6$  del catalizador **21** y el sustrato, **A**. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C o 140 °C durante 48 horas. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 32.

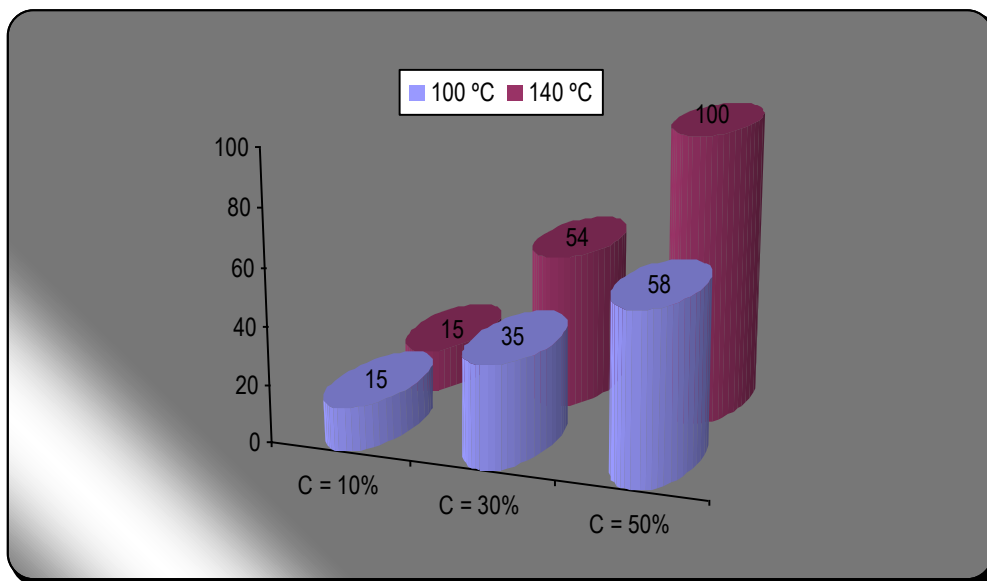
**Tabla 32.:** Datos de isomerización de aliltrimetilsilano catalizada por el complejo **21**

Entrada	[ <b>21</b> ]/[ <b>A</b> ] (mol %)	Condiciones	Conversión (%)	Distribución Productos ( <i>cis:trans</i> ) (%)
1	1	140 °C	0	-
2	10	100 °C	15	26:74
3		140 °C	15	39:61
4	30	100 °C	35	0:100
5		140 °C	54	0:100
6	50	100 °C	58	0:100
7		140 °C	100	0:100

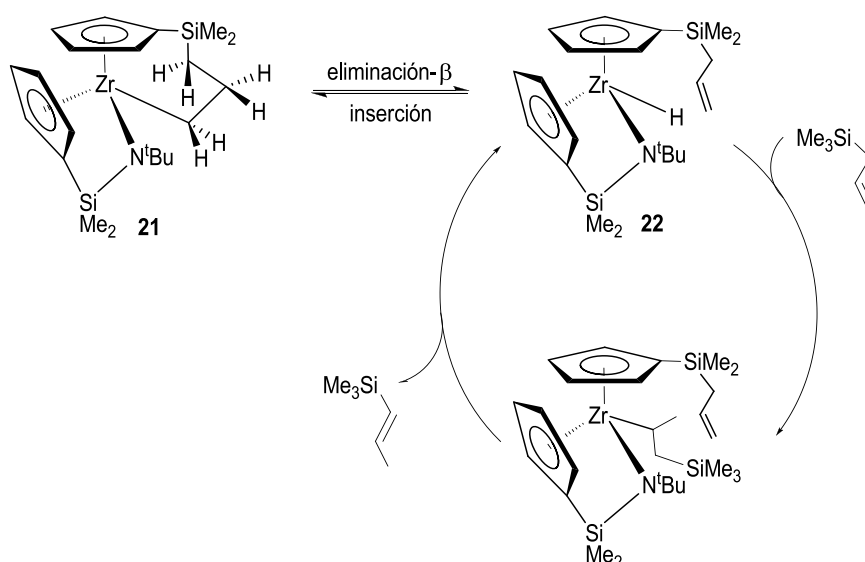
El compuesto zirconaciclo **21** en baja proporción no produce la isomerización intermolecular de aliltrimetilsilano ni siquiera a altas temperaturas (Entrada 1). Solamente altas concentraciones del catalizador ( $[\mathbf{21}]/[\mathbf{A}] \geq 10$ ) permiten observar la formación de **C** con conversiones superiores al 50% y se observa selectivamente el isómero *trans* (Gráfico 2).



**Gráfico 2.:** Distribución (%) de *trans*-**C** obtenida con **21** frente a la concentración y la temperatura, (48 horas de reacción).



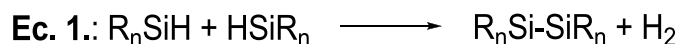
Lo más interesante de estos experimentos es que los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN muestran siempre la formación de la olefina **C** junto con el juego de señales debido al complejo **21**. La recuperación del compuesto **21** implica la formación del hidruro de circonio **22** como especie activa en el proceso de isomerización, aunque no se haya podido detectar durante el proceso (Esquema 48).



**Esquema 48.:** Isomerización de aliltrimetilsilano catalizada por el complejo **21**

## V.2. Deshidropolimerización de Silanos

Se conoce como reacción de deshidropolimerización (o acoplamiento deshidrogenativo) de silanos el proceso mediante el que se forma un enlace Si-Si a partir de enlaces Si-H, con la correspondiente eliminación de H<sub>2</sub> (Ecuación 1).<sup>[5]</sup>



En general, las reacciones de deshidropolimerización de silanos primarios catalizadas por derivados metalloceno del grupo 4 transcurren con la formación de cadenas lineales, donde  $n = 188$  para los mejores catalizadores<sup>[6]</sup> (Esquema 49) y oligómeros cíclicos de bajos pesos moleculares que se forman en las primeras etapas de la reacción, cuyo tamaño y distribución suele ser constante para un número amplio de catalizadores cuando se mantienen unas condiciones de reacción suaves (temperatura ambiente y 24-48 horas de reacción).<sup>[7]</sup>



**Esquema 49.:** Polímeros lineales y oligómeros cíclicos

La naturaleza del hidrosilano determina su reactividad, influyendo también los efectos estéricos de los sustituyentes del átomo de silicio. En general, la reactividad del sustrato disminuye en el sentido: silanos primarios > secundarios >> terciarios.<sup>[8]</sup> De entre los catalizadores conocidos, los complejos metalloceno del grupo 4 son especialmente sensibles a los efectos estéricos y solamente catalizan la deshidrogenación de algunos silanos secundarios para formar dímeros y/o oligómeros de unos pocos átomos de Si.<sup>[9, 10]</sup> Sin embargo, son hasta ahora los catalizadores más activos conocidos para este tipo de proceso, y los únicos conocidos capaces de generar polímeros lineales de silicio.

Otros complejos de metales del grupo 10 son menos sensibles al efecto estérico y permiten la deshidrogenación de los silanos primarios y secundarios para formar oligómeros de tamaño similar.<sup>[11]</sup> Hasta el momento no se conoce ningún catalizador capaz de deshidrogenar silanos terciarios para formar oligómeros.

El inconveniente más importante que presentan estos catalizadores es que forman polímeros lineales de pesos moleculares moderadamente bajos. El polifenisilano de mayor peso molecular

formado mediante este proceso tiene 188 unidades monoméricas con  $M_w = \sim 20000$  y  $M_n = \sim 10000$ .<sup>[6]</sup>

El aumento de la temperatura o el tiempo de reacción, como estrategia para favorecer el crecimiento de la cadena, conduce a un aumento de la proporción de oligómeros cíclicos, generalmente de mayores tamaños que los que se producen en las primeras etapas de la reacción y que son consecuencia de la degradación de las cadenas lineales, que transcurre con ruptura de enlaces Si-Si.<sup>[12, 13]</sup>

La obtención mayoritaria de unos u otros sistemas depende no solo de las condiciones de temperatura y tiempo utilizadas, sino también de la concentración relativa de catalizador/monómero, así como de la naturaleza del catalizador. La utilización de mezclas de reacción diluidas favorecen los sistemas cíclicos.<sup>[12]</sup> El porcentaje de productos cíclicos obtenidos es mayor normalmente con catalizadores de titanio, y desciende en el orden  $Ti > Zr > Hf$ .<sup>[14]</sup> Está también demostrado que los complejos metalloceno con sustituyentes voluminosos en los anillos ciclopentadienilo favorecen la formación de polímeros lineales frente a los sistemas cíclicos.<sup>[15, 16]</sup>

Los resultados descritos sobre la actividad de los complejos metalloceno del grupo 4 en este tipo de procesos son escasos y a menudo ambiguos. La evaluación de las actividades de diferentes catalizadores se complica debido a la formación de un número amplio de diferentes productos generados de la deshidropolimerización del silano inicial. Por ejemplo, algunos catalizadores que reaccionan muy rápidamente solo generan oligómeros de hasta 6 átomos de silicio,<sup>[17]</sup> por lo que la desaparición del monómero no refleja necesariamente la velocidad del crecimiento de la cadena.

Por esta razón, en los estudios de derivados metalloceno del grupo 4, se considera frecuentemente más activo aquel catalizador que, en un periodo de tiempo dado, es capaz de producir polisilanos de mayores pesos moleculares (Tabla 33).

Normalmente, los derivados del tipo  $MCp_2X_2$  ( $X = Cl, ^1 Me$ ) producen conversiones totales a temperatura ambiente al cabo de 3-24 horas, con pocas diferencias cuando  $M = Ti, Zr$ . Los complejos metalloceno dihidruro o alquil-sililo de circonio son en general los más activos, con conversiones totales en el transcurso de 7-10 horas. Está normalmente aceptado que la especie activa del proceso es una especie con al menos un enlace M-H. Debido a esto, los complejos hidruro, o bien los precursores que forman fácilmente ese tipo de especies, como los complejos

---

<sup>1</sup> Activados con  $Li^nBu$

con enlaces M-Si,<sup>[7, 12, 13, 18-22]</sup> suelen polimerizar silanos con velocidades de reacción más altas que los correspondientes complejos alquilo.

**Tabla 33.:** Pesos moleculares de los polisilanos obtenidos a partir de la deshidropolimerización de SiPhH<sub>3</sub> con complejos metalloceno a 23 °C<sup>(\*)</sup>

Catalizador	Tiempo	M <sub>n</sub> <sup>(a)</sup>	M <sub>w</sub> <sup>(a)</sup>
TiCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Li <sup>n</sup> Bu <sup>(1)</sup>	24h	1000	1500
ZrCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Li <sup>n</sup> Bu <sup>(1)</sup>	24h	1000	2000
ZrCp <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	24h	560	1200
ZrCpCp*Cl <sub>2</sub> /Li <sup>n</sup> Bu <sup>(1)</sup>	24h	2000	3000
ZrCpCp*Cl <sub>2</sub> /Li <sup>n</sup> Bu/B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>(3)</sup>	24h	7270	13790
ZrCpCp*Cl <sub>2</sub> /Li <sup>n</sup> Bu/B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>(4)</sup>	<sup>(b)</sup>	9220	20400
ZrCpCp*Me <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	24h	1700	6100
[ZrCpCp*H <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	15h	2300	11950
ZrCp <sub>2</sub> [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me <sup>(2)</sup>	24h	970	1680
ZrCpCp*[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me <sup>(2)</sup>	24h	1990	7660
Zr(Cp <sup>^</sup> Cp)[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me <sup>(5)</sup>	24h	1020	1990

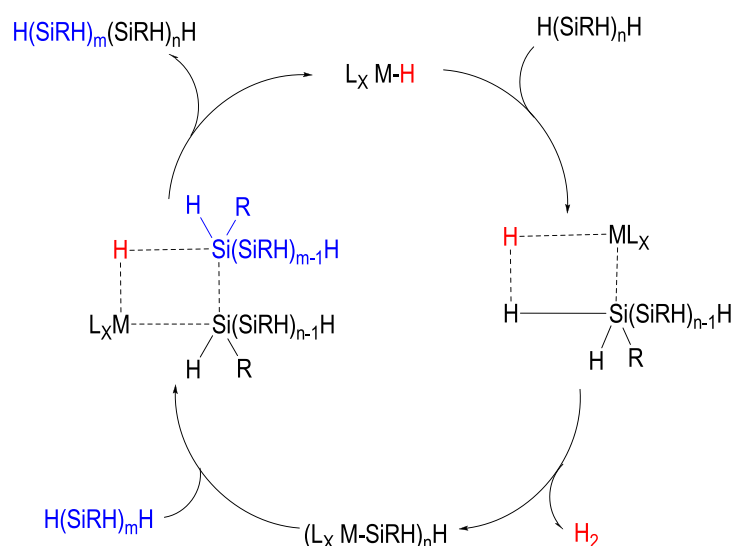
<sup>(1)</sup> Organometallics, 1999, 2223, Corey. <sup>(2)</sup> Polyhedron, 1994, 2231, Tilley. <sup>(3)</sup> Organometallics, 1994, 1548, Harrod. <sup>(4)</sup> Organometallics, 1999, 2249, Harrod. <sup>(5)</sup> (Cp<sup>^</sup>Cp) = SiMe<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Tetrahedron, 1995, 4309, Corey.

<sup>(\*)</sup> En todos los casos, la conversión del monómero es del 100%. <sup>(a)</sup> Promedio de pesos moleculares obtenidos sin separación fraccionada de fracciones cíclicas y lineales. <sup>(b)</sup> Tiempo no especificado.

En general, parece aceptarse que aquellos catalizadores más lentos suelen ser más selectivos a la hora de generar polímeros lineales y de mayores pesos moleculares. En ese sentido, se ha tratado de estudiar el efecto de la sustitución de los anillos ciclopentadienilo. Las tendencias observadas no son fáciles de racionalizar. Los derivados tipo MCpCp\*X<sub>2</sub> suelen generar polímeros de pesos moleculares mayores que aquellos obtenidos con los correspondientes derivados con los anillos sin sustituir. Complejos de fórmula MCp\*<sub>2</sub>X<sub>2</sub> son en cambio catalizadores mucho más lentos y en general dan lugar a polisilanos de menor tamaño. Se piensa que los buenos catalizadores requieren de un equilibrio en sus propiedades estéricas y electrónicas, de manera que los ligandos sean lo suficientemente voluminosos para impedir que se formen especies hidruro dinucleares, que desactivan la especie activa, pero sin suprimir la interacción con el sustrato.<sup>[7, 12]</sup>

Todos estos resultados experimentales han dado lugar a un intenso estudio sobre los mecanismos de los procesos mediante los que tienen lugar este tipo de reacciones. Al igual que en el caso de la hidrosililación de olefinas, el mecanismo propuesto transcurre a través de intermedios concertados de cuatro centros.<sup>[7, 12, 21-24]</sup>

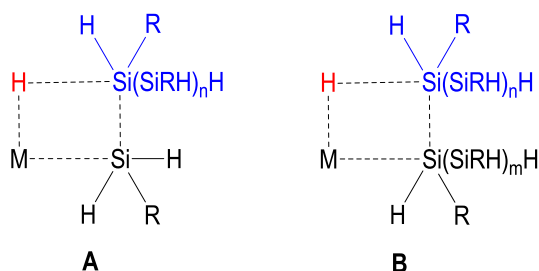
El complejo metal-alquilo reacciona con el silano para formar un complejo metal-hidruro. A partir de este derivado M-H, el ciclo tiene lugar a través de dos reacciones de metátesis de enlace  $\sigma$ . En la primera se produce la deshidrometalación del silano que transcurre con desprendimiento de hidrógeno. En la segunda tiene lugar el acoplamiento Si-Si del enlace M-Si y una nueva molécula de hidrosilano, generándose la polimerización del silano junto con la recuperación de la especie M-H, tal como se representa en el esquema 50.



**Esquema 50.:** Mecanismo aceptado para la deshidropolimerización de silanos

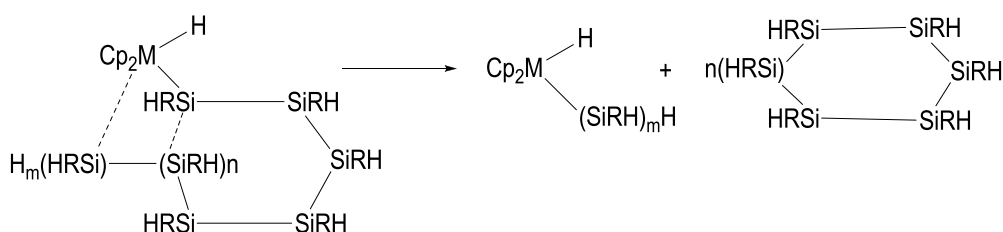
Tal y como hemos comentado, la reactividad de los silanos primarios o secundarios,  $\text{SiR}_{x+1}\text{H}_{3-x}$  ( $x = 0, 1$ ) es mayor que la de los silanos terciarios,  $\text{SiR}_3\text{H}$ . Por eso, en las reacciones de metátesis el catalizador reacciona predominantemente con el grupo terminal  $-\text{SiRH}_2$  del polisilano, en vez de con alguno de los grupos  $-(\text{SiRH})-$  internos, generando un crecimiento lineal de la cadena. Además, los procesos de acoplamiento Si-Si que tienen lugar dependen también en gran medida de los requerimientos estéricos en esos intermedios de cuatro centros. Por eso, en tanto el monómero,  $\text{SiRH}_3$  está presente, el crecimiento de la cadena se genera mediante la formación del intermedio de transición A (Figura 16), a través de la interacción entre el complejo  $\text{M-SiRH}_2$  y uno de los grupos terminales  $\text{SiRH}_2(\text{SiRH})_n\text{SiRH}_2$  del polisilano. El segundo estado de transición (Figura 16, B), que implica el acoplamiento de dos cadenas, es

menos favorable, al menos en las primeras etapas de reacción en las que la concentración del monómero es aún alta.<sup>[12, 21]</sup>



**Figura 16.:** Efectos estéricos que influyen en la formación del polímero

Existen varias evidencias de que el proceso de formación de enlaces Si-Si a partir de intermedios de este tipo es un proceso reversible, por lo que estados de transición similares a B se han propuesto para los procesos de degradación de las cadenas lineales con formación de oligómeros cíclicos, que tienen lugar en determinadas condiciones, tal y como hemos comentado anteriormente (Esquema 51).



**Esquema 51.:** Degradación de cadenas lineales y formación de especies cíclicas

Una vez formados, estos oligómeros cíclicos ya no reaccionan para formar polímeros de mayores pesos moleculares.

## Técnicas para la caracterización de los polímeros

### Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los datos de  $^1\text{H}$ - y  $^{29}\text{Si}$ -RMN que existen en la bibliografía son escasos y poco sistemáticos. En general, se acepta que en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, los hidrógenos correspondientes a enlaces Si-H de cadenas lineales aparecen a  $\delta < 4.8$  mientras que las señales observadas a  $\delta > 4.8$  son debidas a hidrógenos de enlaces Si-H de oligómeros cíclicos.<sup>[7, 14]</sup> La integral relativa de esos

dos grupos de señales se ha utilizado frecuentemente para determinar la relación entre polisilanos lineales y cíclicos.<sup>[25]</sup>

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  DEPT permiten distinguir los átomos de silicio correspondientes a grupos  $-\text{SiH}$  de aquellos debidos a grupos  $-\text{SiH}_2$  y/o  $-\text{SiH}_3$ . Los primeros se observan a desplazamientos comprendidos entre  $\delta -60$  y  $-63$  y las señales que aparecen a campo más bajo (entre  $\delta -64$  y  $-66$ ) se asignan a los átomos de silicio de grupos  $-\text{SiH}$  de cadenas lineales que se encuentran en posición  $\alpha$  a los grupos terminales  $-\text{SiH}_2$ . Los átomos de silicio correspondientes a grupos  $-\text{SiH}_2$  terminales de cadenas lineales aparecen en torno a  $\delta -56$  y  $-59$ .<sup>[6, 16]</sup>

A continuación se resumen los datos de  $^1\text{H}$ - y  $^{29}\text{Si}$ -RMN (Tabla 34) de algunos de los oligómeros descritos en la bibliografía.

**Tabla 34.:** Datos de  $^1\text{H}$ - y  $^{29}\text{Si}$ -RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz)

Producto	$^1\text{H}$ -RMN		$^{29}\text{Si}$ -RMN	
	$-\text{SiH}$	$-\text{SiH}_2$	$-\text{SiH}$	$-\text{SiH}_2$
$\text{C}_6\text{D}_6$				
$\text{H}_2\text{PhSi-SiPhH}_2$ <sup>[26]</sup>	-	4.49 (s)	-	$-61.2$ ( $J = 192\text{Hz}$ )
$\text{H}_2\text{PhSi-(SiPhH)-SiPhH}_2$ <sup>[26]</sup>	4.61 (m)		$-67.9$ ( $J = 186\text{Hz}$ )	$-58.5$ ( $J = 198\text{Hz}$ )
$\text{H}_2\text{PhSi-(SiPhH)}_2\text{-SiPhH}_2$ <sup>[6]</sup> ( $m$ y $r$ )	-	-	$-65.2$ $-64.6$	$-58.6$ $-58.5$
$\text{H}_2\text{PhSi-(SiPhH)}_3\text{-SiPhH}_2$ <sup>[6]</sup> ( $rr$ , $mm$ , $rm$ )	-	-	$-65.0$ , $-62.5$ $-64.4$ , $-61.6$ $-64.2$ , $-61.0$	$-58.3$ $-58.1$ $-58.3$
$(\text{SiPhH})_5$ <sup>[27]</sup>	4.77 (s)	-	-	-
$(\text{SiPhH})_6$ <sup>[28]</sup>	5.01 (s)	-	$-62.0^{(a)}$	-

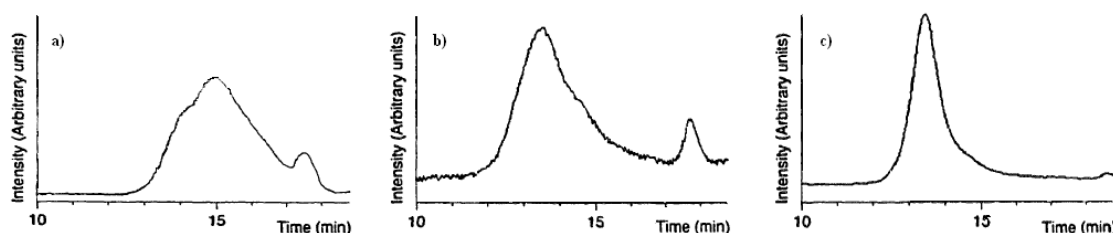
<sup>(a)</sup>  $\text{CDCl}_3$

### Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Esta técnica consiste en hacer pasar una disolución del polímero a través de columnas de cromatografía con una distribución de poro determinada, que separan las cadenas poliméricas según su tamaño. La medida del tiempo que la muestra tarda en eluir a través de la columna permite obtener una curva de distribución de pesos moleculares. A partir de esa curva se pueden determinar varios parámetros como son el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), el peso

molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y la distribución de pesos moleculares o polidispersidad ( $M_w/M_n$ ).

La presencia de polisilanos cíclicos y lineales como resultado de los procesos de deshidropolimerización de silanos con catalizadores metalloceno del grupo 4 genera normalmente curvas de GPC bimodales. Normalmente, se asume que la fracción de menor peso molecular (tiempos de retención más largos) corresponde a los productos cíclicos, mientras que la fracción de mayor peso molecular (tiempos de retención más cortos) corresponde a cadenas lineales. Frecuentemente, la distribución bimodal no aparece bien resuelta de manera que solo puede calcularse el promedio de pesos moleculares de ambas fracciones, ya que no queda bien definido el punto de corte entre ambas (Figura 17, a y b). Las fracciones cíclicas suelen tener tamaños similares al utilizar condiciones de reacción análogas, de manera que cuando ambas distribuciones no están bien separadas, las distribuciones de pesos moleculares calculados pueden enmascarar la tendencia real del crecimiento de las cadenas lineales más largas. La única solución a ese problema consiste en la separación de ambas fracciones por técnicas de precipitación fraccionada, cuando eso es posible, o bien la realización de las medidas de GPC con columnas de mayor longitud o en serie, que permitan la adecuada separación (Figura 17, c).



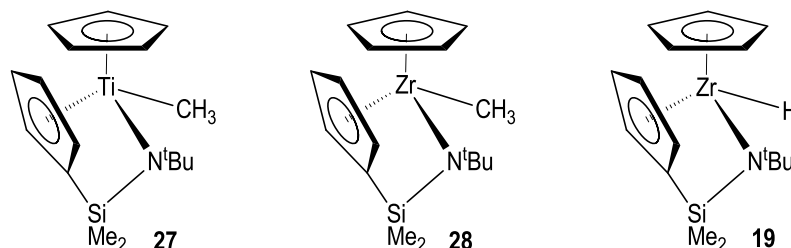
**Figura 17.:** Cromatogramas de GPC para muestras de oligofenilsilanos. (a) obtenidas con  $ZrCp_2Cl_2/2LiBu$  después de 10 días; (b) obtenidas con  $ZrCp_2Cl_2/2LiBu$  después de 1 día; (c) una de las distribuciones obtenida después de la precipitación fraccionada.<sup>[13]</sup>

Los pesos moleculares de las muestras de los polímeros obtenidos se determinaron en un GPC modelo Waters GPCV2000 (D04180221P), empleando muestras estándar de poliestireno para la calibración del aparato, y triclorobenceno como eluyente.



### V.2.1. Reactividad catalítica de complejos metilo de titanio y circonio e hidruro de circonio

Tal y como ya hemos comentado anteriormente en esta memoria, el tipo de compuestos que hemos preparado solamente tienen una posición M-X (X = Cl, R, H) susceptible de reaccionar frente a diferentes tipos de agentes químicos. Nos propusimos por ello estudiar la reactividad de algunos de nuestros complejos como catalizadores de deshidropolimerización de  $\text{SiPhH}_3$ , para comparar los resultados obtenidos con aquellos ya descritos para otros derivados metalloceno de metales del grupo 4 de fórmula general  $\text{MCp}_2\text{X}_2$  (X = Cl, Me, H), con entornos de coordinación metálicos más abiertos. Los compuestos seleccionados para este estudio se describen en la figura 18. Elegimos los derivados monometilo **27** y **28** que nos permitirán hacer una comparación entre las características catalíticas de los dos metales. Por otro lado, la comparación de los datos obtenidos con el complejo monometilo **28** y monohidruro **19**, permitirá también obtener conclusiones interesantes sobre el proceso.



**Figura 18.:** Complejos utilizados en la deshidropolimerización del fenilsilano

Las reacciones catalíticas de los complejos mencionados con  $\text{SiPhH}_3$  se han llevado a cabo en atmósfera inerte y utilizando tolueno como disolvente de reacción y con unas concentraciones  $[\text{Cat}]/[\text{SiPhH}_3]$  de 0.5 y 1%. La mezcla de reacción se dejó evolucionar permitiendo la salida de  $\text{H}_2$  mediante un borboteador y el polisilano obtenido se aisló mediante la eliminación a vacío del disolvente de reacción.

#### Resultados de la polimerización de $\text{SiPhH}_3$ con el derivado de titanio **27**

Los polisilanos obtenidos con el complejo de titanio, **27** son aceites líquidos de color naranja cuando la reacción tiene lugar a temperatura ambiente, y aceites más viscosos cuando se calienta a  $70^\circ\text{C}$  la mezcla de reacción. Estos son solubles en THF, diclorometano y tolueno, e insolubles en hexano y metanol.

Los resultados obtenidos en la reacción de deshidropolimerización de  $\text{SiPhH}_3$  con el derivado de titanio se recogen en la siguiente tabla.

**Tabla 35.:** Deshidropolimerización del fenilsilano utilizando el complejo de titanio **27**

Entrada	[Cat]/[S] (mol %)	Condiciones	Rendimiento <sup>(a)</sup> (%)	L/C <sup>(b)</sup> (%)	M <sub>w</sub> <sup>(c)</sup>	M <sub>n</sub> <sup>(c)</sup>	PD <sup>(d)</sup>
1	0.5	10h, t. a.	46	s. d.	s. d.	s. d.	s. d.
2		24h, t. a.	84	85/15	3277	1370	2.4
3		10h, 70 °C	>95	s. d.	14496	2316	6.2
4		24h, 70 °C	>95	s. d.	2472	1011	2.4
5	1	10h, t. a.	90	71/29	s. d.	s. d.	s. d.
6		24h, t. a.	>95	68/32	s. d.	s. d.	s. d.
7		24h, 70 °C	>95	27/73	2980	1404	2.1

<sup>(a)</sup> Rendimiento = (gramos de productos no volátiles/gramos de  $\text{SiPhH}_3$  iniciales)  $\times 100$ . <sup>(b)</sup> L/C = relación Lineal/Cíclico, calculado según las integrales relativas de los hidrógenos Si-H en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN. <sup>(c)</sup> Promedios de los pesos moleculares obtenidos mediante GPC, correspondientes a fracciones lineales y cíclicas sin separación fraccionada. <sup>(d)</sup> Polidispersidad calculada como  $M_w/M_n$ . s. d. = sin determinar.

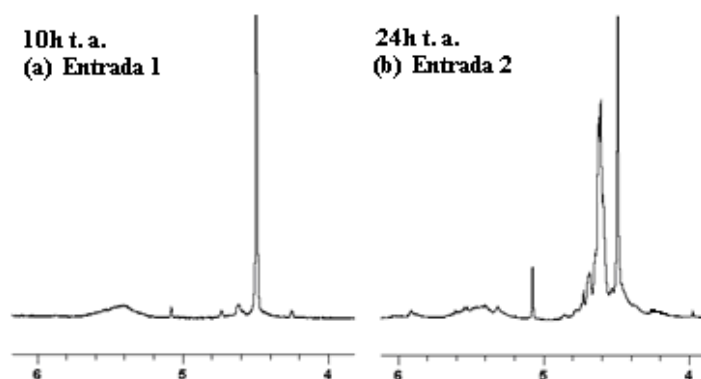
Los resultados permiten confirmar que el derivado **27** es activo en el proceso de deshidropolimerización de  $\text{SiPhH}_3$ .

La relación [Cat]/[Sustrato], la temperatura y el tiempo de reacción tienen efectos determinantes en las propiedades finales de los polisilanos obtenidos. Por estas razones, nuestros experimentos han tratado de estudiar la influencia de cada uno de estos factores. El análisis de los polisilanos resultantes se ha realizado mediante las técnicas de  $^1\text{H}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -RMN, DOSY y GPC. Los datos obtenidos se comentan a continuación.

Las señales correspondientes a los hidrógenos de grupos  $-\text{SiH}$  y  $-\text{SiH}_2$  de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN permiten calcular la relación entre los polímeros lineales y los oligómeros cíclicos. Esta medida lleva asociada errores importantes, en especial cuando el punto de corte entre el grupo de señales correspondientes a oligómeros cíclicos ( $\delta > 4.8$ ) y las debidas a las cadenas lineales ( $\delta < 4.8$ ) no queda bien definida. En general, la relación entre polímeros cíclicos y lineales suele corroborarse con la medida de las áreas de las curvas de distribución de pesos moleculares obtenidas mediante GPC, cuando la separación de la distribución bimodal lo permite. En nuestro

caso esa separación no ha sido posible, por lo que los datos de la relación L/C que aparecen en la tabla 35 han de tenerse en cuenta con precaución.

La figura 19 muestra los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (exclusivamente las zonas de desplazamiento químico correspondientes a grupos  $-\text{SiH}/-\text{SiH}_2$ ) obtenidos a temperatura ambiente para algunas muestras de polisilanos generados en los experimentos 1-4 de la tabla 35.

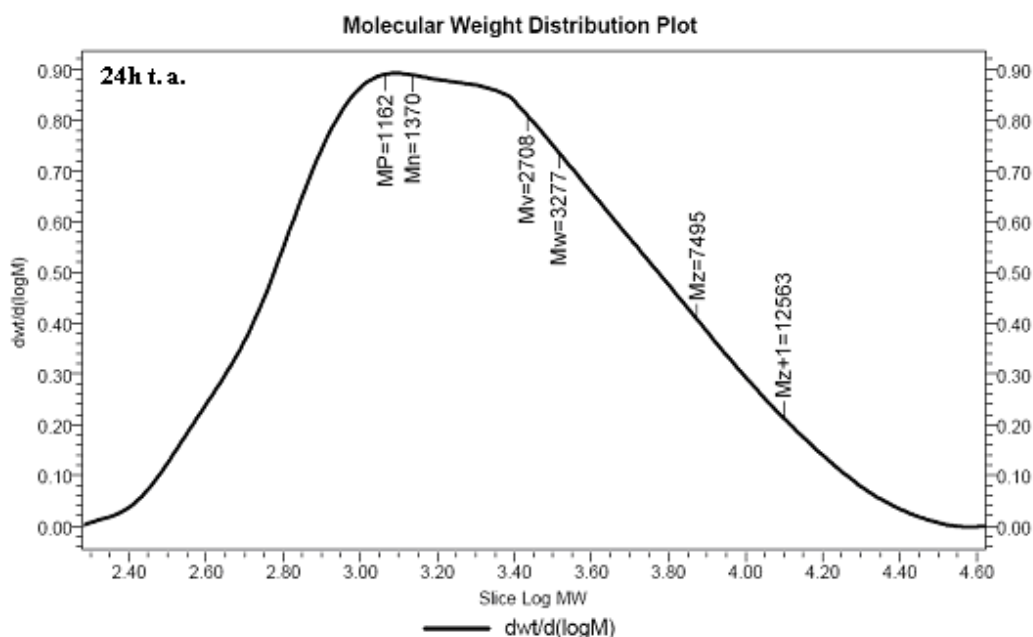


**Figura 19.:** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las muestras de polisilanos obtenidas en las condiciones indicadas en cada caso

En los espectros se observa cómo va aumentando con el tiempo la relación de cadenas lineales frente a la de derivados cíclicos. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del producto obtenido después de 10 horas muestra, junto con una señal ancha correspondiente a la fracción cíclica, un singlete a  $\delta$  4.49 además de las señales correspondientes al grupo fenilo unido al átomo de silicio. Estos datos de  $^1\text{H}$ -RMN junto con la señal observada en el espectro de  $^{29}\text{Si}$  DEPT a  $\delta$   $-61.2$  avalan la formación del dímero  $\text{H}_2\text{PhSi}-\text{SiPhH}_2$ , cuyos desplazamientos están descritos en la bibliografía.<sup>[26]</sup> En estas primeras etapas de reacción se observa la formación de oligómeros (cíclicos y/o lineales) de solo unos pocos átomos de silicio.

El aumento del tiempo de reacción a 24 horas conduce a la aparición de dos nuevos juegos de señales, una señal ancha centrada en  $\delta$  4.61 dentro de los desplazamientos característicos de los fragmentos  $-\text{SiH}$  debidos a cadenas lineales junto con un singlete a  $\delta$  5.07. La comparación de nuestros datos de  $^1\text{H}$ - y  $^{29}\text{Si}$ -RMN de esta muestra con los datos que hay descritos en la bibliografía<sup>[26]</sup> nos permitieron confirmar la presencia del trímero  $\text{H}_2\text{PhSi}-(\text{SiPhH})-\text{SiPhH}_2$ , mientras el singlete observado a  $\delta$  5.07 no parece corresponder a ninguno de los oligómeros descritos en la bibliografía. Estos oligómeros de pocos átomos de Si (entre 2-6 átomos) son normalmente solubles en hexano y pueden ser por tanto separados de las fracciones mas pesadas.

El análisis de GPC de esta misma muestra se presenta en la figura 20.



**Figura 20.:** Grafica de polidispersidad (Entrada 2, Tabla 35)

La curva obtenida muestra una distribución ancha de pesos moleculares, correspondiente a las fracciones de oligómeros cíclicos y cadenas lineales sin separar. En general, los complejos metalloceno del grupo 4 generan fracciones cíclicas de pesos moleculares que se mantienen constantes cuando las condiciones de reacción son suaves. Se han asignado a distribuciones de este tipo valores de  $M_w$  y  $M_n < 1000-1300$ .<sup>[28]</sup> Para confirmar la presencia de dos distribuciones diferentes en las curvas obtenidas de GPC decidimos realizar estudios de difusión mediante RMN (DOSY 2D), que nos permitirían comprobar el diferente tamaño de ambas fracciones.

El espectro DOSY 2D permite obtener los valores de coeficientes de difusión. A partir de este espectro es posible calcular el radio hidrodinámico aproximado ( $r_H$ ) de moléculas con diferente velocidad de difusión, según la ecuación 2:

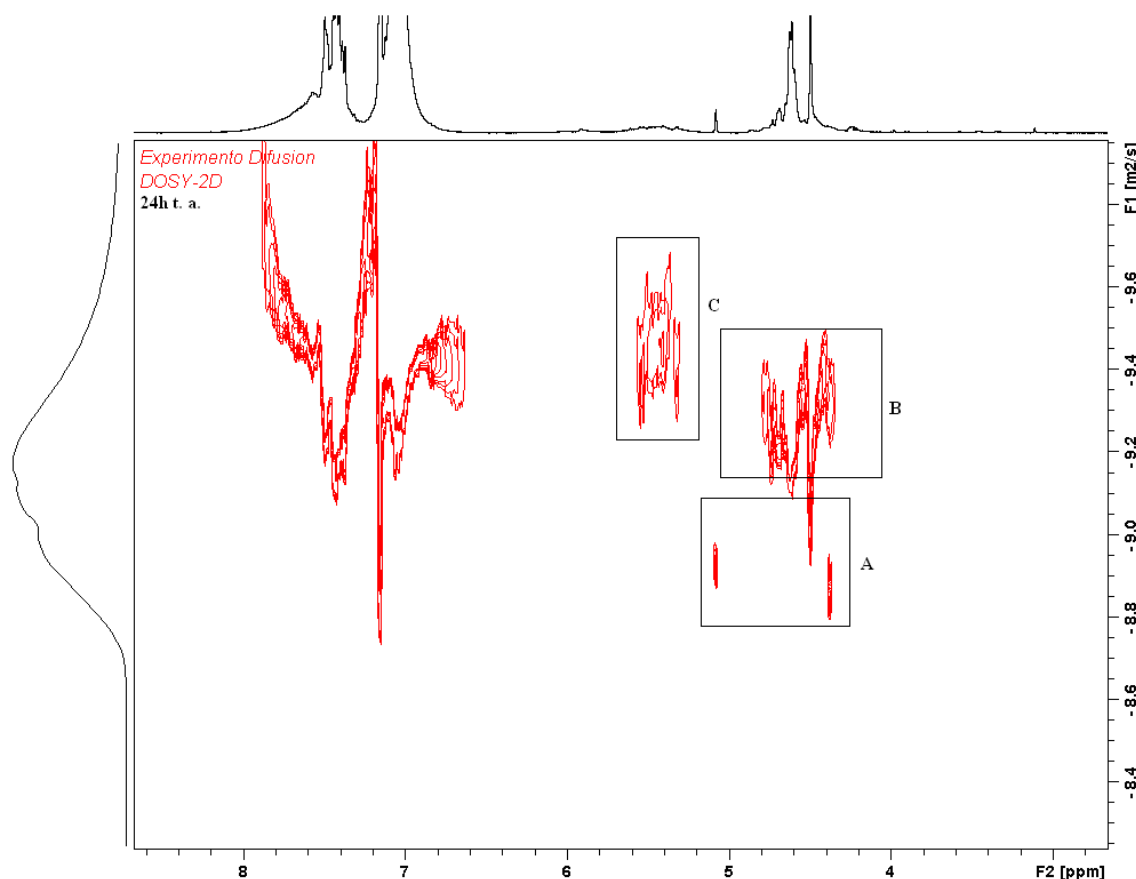
$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_H}$$

$D$ , coeficiente de difusión  
 $k_B$ , constante Boltzmann  
 $T$ , temperatura en Kelvin  
 $\eta$ , viscosidad del disolvente  
 $r_H$ , radio hidrodinámico aproximado

**Ec. 2.:** Ecuación de Stokes-Einstein

Esta ecuación se postula asimilando que las moléculas consideradas son esferas perfectas.

El espectro DOSY 2D obtenido se muestra en la figura 21.



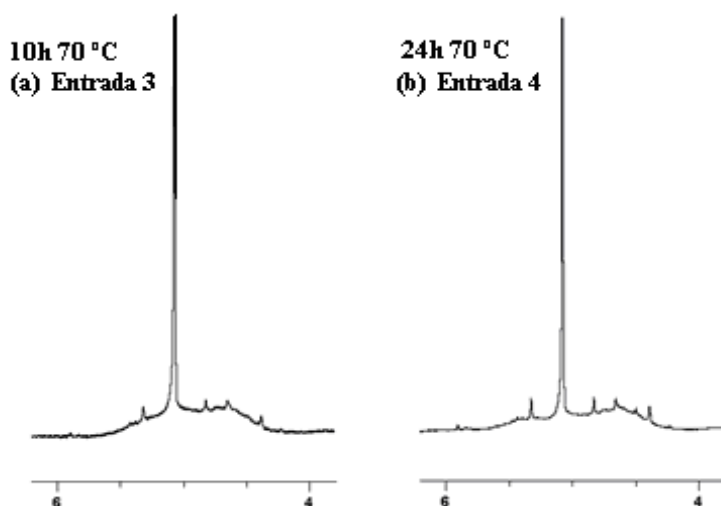
**Figura 21.:** Espectro DOSY 2D (Entrada 2, Tabla 35)

A partir del radio hidrodinámico se calcula el volumen hidrodinámico ( $r_H^3$ ) y la comparación de los diferentes volúmenes permite determinar la analogía de los tamaños de las moléculas que difunden a distinta velocidad. Este cálculo puede tener asociados errores importantes en nuestro caso, debido a que las cadenas lineales pueden adoptar disposiciones en ovillo que enmascaren su tamaño en relación al de los oligómeros cíclicos. Más allá de los aspectos cuantitativos, los experimentos realizados permiten, al menos cualitativamente, corroborar la presencia de tres grupos de señales (A, B, C, Figura 21) asociadas a diferentes velocidades de difusión. Mientras el grupo de señales del tipo A se asocian claramente a las señales a  $\delta$  4.49, 4.61 y 5.07 en el espectro de protón, asignadas a  $H_2PhSi-SiPhH_2$ ,  $H_2PhSi-(SiPhH)-SiPhH_2$  y  $(SiPhH)_n$ , el conjunto de señales B y C se asocian a las resonancias asignadas en los espectros de  $^1H$ -RMN a las fracciones lineales (B) y cíclicas (C).

Todos estos resultados apuntan a la obtención, con el complejo **27** y a temperatura ambiente, de cadenas de polisilano con dos distribuciones de peso molecular diferentes que avalan la presencia de cadenas lineales y cíclicas. Las curvas de GPC apuntan a que los polímeros obtenidos poseen promedios de peso molecular mayores que aquellos obtenidos con los

derivados metalloceno  $\text{MCp}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ , Tabla 33) y del orden de aquellos que se obtienen en similares condiciones con  $\text{ZrCpCp}^*\text{Cl}_2$ <sup>1</sup>.

Los experimentos realizados a temperaturas de 70 °C (Entradas 3 y 4, Tabla 35), generan un residuo viscoso naranja cuyos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se muestran a continuación en la figura 22.



**Figura 22.:** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las muestras de polisilanos obtenidas en las condiciones indicadas en cada caso

Estos espectros muestran en la zona de oligómeros cíclicos, la presencia de un singlete a  $\delta$  5.07, ya observado anteriormente, correspondiente a unidades  $-\text{SiH}$  que se corresponde también con un doblete a  $\delta$  7.50 y un multiplete a  $\delta$  7.06 asignados a los protones del grupo  $-\text{SiPh}$ , con integrales relativas 1:2:3, respectivamente. Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN muestran tres señales a  $\delta$  136.2, 130.2 y 128.6 para los protones *o*-, *m*- y *p*- del grupo fenilo y una señal a  $\delta$  130.1 para el carbono *ipso* de ese grupo.

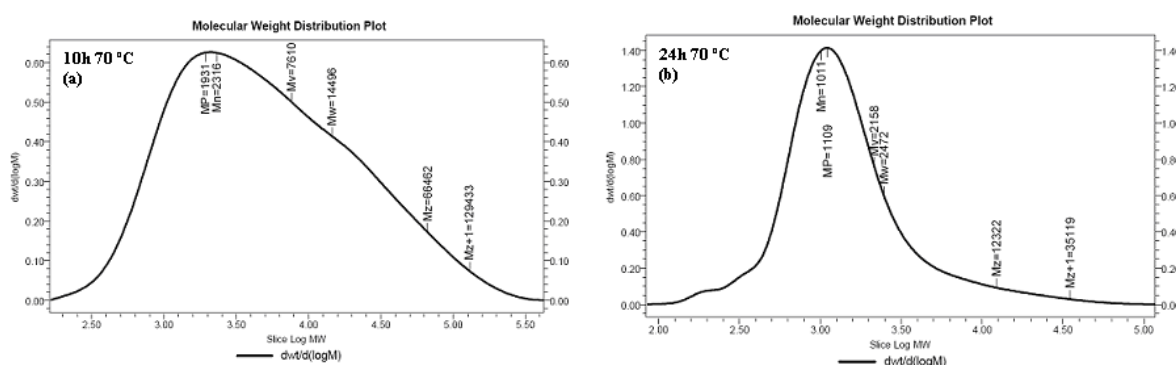
Los espectros  $^{29}\text{Si}$  DEPT de los productos obtenidos a 70 °C, muestran una resonancia a  $\delta$  -33.5 para el átomo de silicio, asignada a fragmentos  $-\text{SiH}$ , mientras que los espectros bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC permiten el cálculo de la constante de acoplamiento  $J_{\text{Si-H}}$  con un valor de 196 Hz. Este valor concuerda bien con otros datos encontrados en la bibliografía para grupos  $-\text{SiH}$  internos.<sup>[26]</sup> La comparación de estas señales obtenidas con algunas de las descritas en la bibliografía para otros ciclofenilsilanos conocidos no permite una asignación definitiva. La aplicación de la espectrometría de masas (ESI-MS) genera un pico mayoritario correspondiente a  $[\text{M}]^+ = 532.4$ , que corresponde a 5 unidades de  $\text{SiPhH}$ , y que, junto con los datos de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -

<sup>1</sup> Previa activación con  $\text{Li}^n\text{Bu}$

RMN,  $^{29}\text{Si}$  DEPT y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, permiten proponer para esta especie una composición correspondiente a  $(\text{SiPhH})_5$ .

Además de esta resonancia a  $\delta$  5.07, los espectros  $^1\text{H}$ -RMN presentan una señal ancha que cubre los desplazamientos químicos comprendidos aproximadamente entre  $\delta$  4.2-5.5, correspondientes a los hidrógenos de grupos  $-\text{SiH}$  y  $-\text{SiH}_2$  de fracciones cíclicas y lineales, y que no presenta diferencias significativas con el aumento del tiempo de reacción de 10 a 24 horas.

El análisis de GPC de las muestras obtenidas a  $70^\circ\text{C}$ , de nuevo sin separación fraccionada, se presenta en la figura 23.



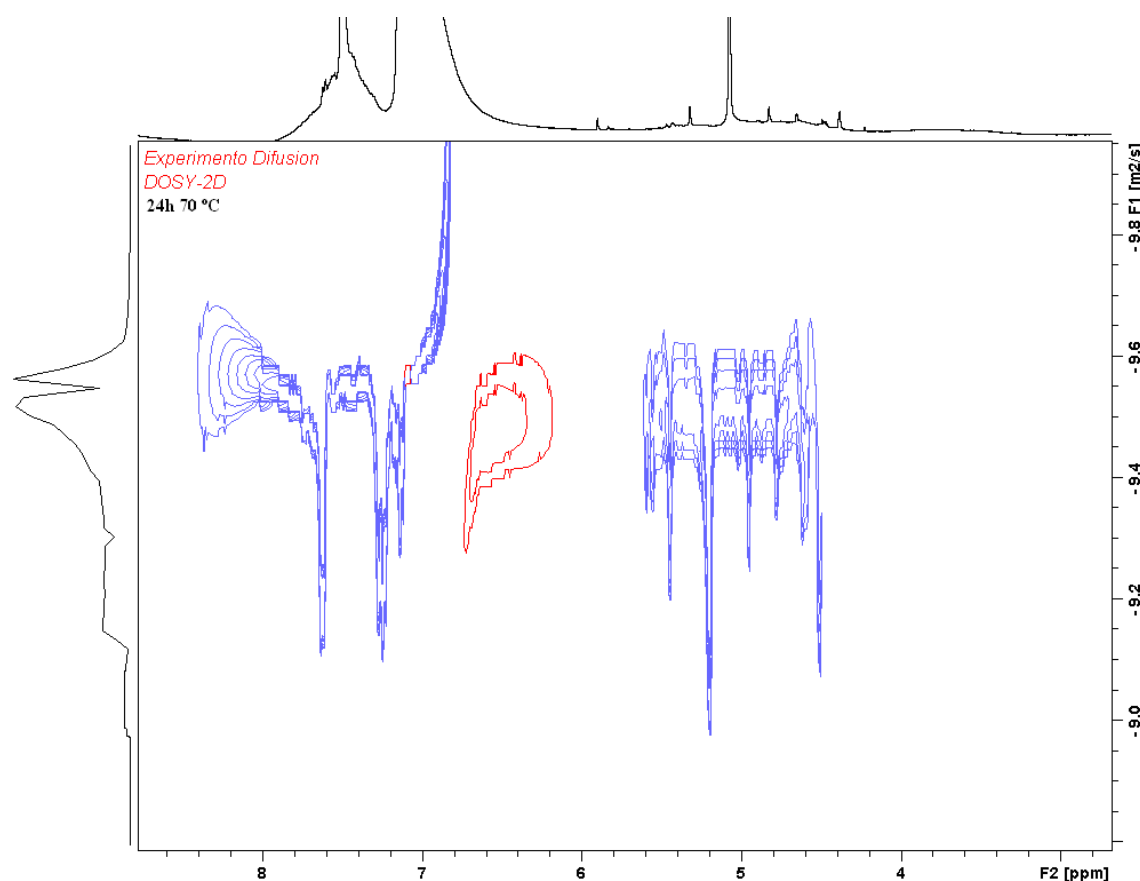
**Figura 23.:** Graficas de polidispersidad de las muestras de polisilanos obtenidas en las condiciones indicadas en cada caso

De los valores obtenidos de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y de estas curvas de GPC es posible concluir que, en relación a los resultados obtenidos a temperatura ambiente, las muestras obtenidas a  $70^\circ\text{C}$  presentan un aumento del porcentaje de las fracciones cíclicas. Tal y como hemos comentado en la introducción de esta discusión, la degradación de las cadenas lineales en determinadas condiciones de reacción genera el aumento del porcentaje de fracciones de oligómeros cíclicos. En general, los datos observados para polisilanos obtenidos con derivados metalloceno del grupo 4 apuntan a que mientras que el tamaño de los ciclos generados a temperatura ambiente y tiempos de reacción cortos suelen mantener un tamaño constante, no sucede lo mismo con los oligómeros que se generan de la degradación de las cadenas lineales, que presentan pesos moleculares más altos y en ocasiones con distribuciones al azar. Se ha relacionado esta degeneración de las cadenas a mecanismos radicálicos, en los que no está involucrado el catalizador organometálico y que son por tanto independientes del mismo.

En las condiciones de 10 horas y  $70^\circ\text{C}$ , las cadenas lineales aumentan ostensiblemente su tamaño, obteniéndose  $M_w$  de hasta 20.000, dentro ya del tamaño de las cadenas lineales más largas generadas por este tipo de catalizadores basados en complejos de metales del grupo 4.<sup>[6]</sup>

La curva del cromatograma obtenida en este caso presenta un hombro en la cola de mayores pesos moleculares que podría ser debido a: a) una pobre resolución de la curva, debido a que el polímero no se hubiera solubilizado completamente y que puede dar lugar a datos que no pueden interpretarse adecuadamente, o b) la presencia de dos distribuciones de pesos moleculares solapadas. Desafortunadamente, la única manera de avalar la presencia de dos distribuciones solapadas es la repetición de las medidas de GPC a diferentes concentraciones de la muestra. Estos experimentos están en desarrollo.

El aumento del tiempo de reacción de 10 a 24 horas genera una drástica disminución de los pesos moleculares promedios, debido a la degradación de las cadenas a temperaturas y tiempos de reacción altos. La similitud de los coeficientes de difusión de las cadenas cíclicas y lineales obtenida en los experimentos de difusión DOSY 2D (Figura 24) está además de acuerdo con la estrecha polidispersidad obtenida en este caso en las curvas de GPC (Figura 23, b).



**Figura 24.:** Espectro DOSY 2D (Entrada 4, Tabla 35)



## Resultados de la polimerización de SiPhH<sub>3</sub> con los derivados de circonio **19** y **28**

Las reacciones de polimerización de SiPhH<sub>3</sub> en presencia de los derivados **19** y **28** se llevaron a cabo siguiendo un protocolo similar al utilizado con el complejo de titanio **27**. Los polisilanos obtenidos con estos derivados son aceites menos viscosos si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, y son aceites viscosos o espumas de color amarillo claro o blanco si se calientan a 70 °C. Estos también son solubles en THF, diclorometano y tolueno, e insolubles en hexano y metanol.

En la tabla 36 se recogen los resultados obtenidos con ambos catalizadores.

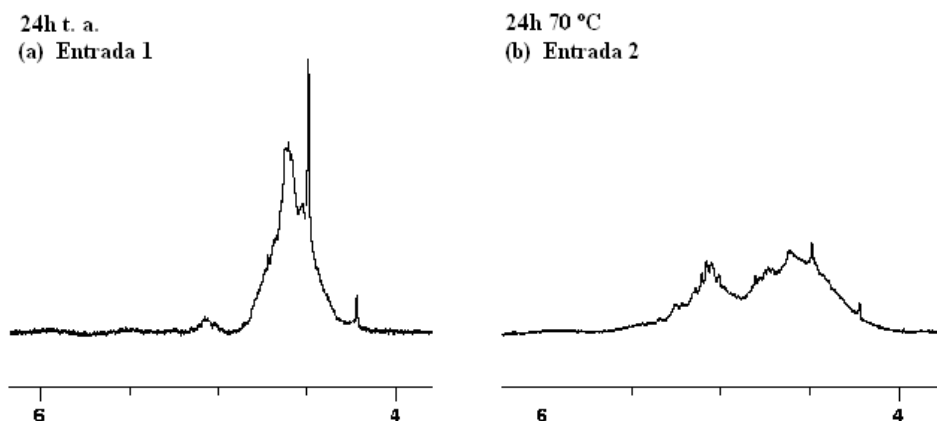
**Tabla 36.:** Deshidropolimerización del fenilsilano utilizando los compuestos de circonio **19** y **28**

Entrada	Cat.	[Cat]/[S] (mol %)	Condiciones	Rendimiento <sup>(a)</sup> (%)	L/C <sup>(b)</sup> (%)	M <sub>w</sub> <sup>(c)</sup>	M <sub>n</sub> <sup>(c)</sup>	PD <sup>(d)</sup>
1	<b>28</b>	0.5	24h, t. a.	75	97/3	s. d.	s. d.	s. d.
2			24h, 70 °C	>95	65/35	2325	1282	1.8
3	<b>19</b>	0.5	10h, t. a.	88	96/4	2849	1430	2.0
4			24h, t. a.	>95	93/7	29101	2272	12.8
5			24h, 70 °C	>95	74/26	4989	1696	2.9

<sup>(a)</sup> Rendimiento = (gramos de productos no volátiles/gramos de SiPhH<sub>3</sub> iniciales)x100. <sup>(b)</sup> L/C = relación Lineal/Cíclico, calculado según las integrales relativas de los hidrógenos Si-H en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN. <sup>(c)</sup> Promedios de los pesos moleculares obtenidos mediante GPC, correspondientes a fracciones lineales y cíclicas sin separación fraccionada. <sup>(d)</sup> Polidispersidad calculada como M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>. s. d. = sin determinar.

Los datos que se resumen en la tabla permiten confirmar de nuevo que los dos derivados son activos en el proceso de deshidropolimerización de SiPhH<sub>3</sub>. Comparando el complejo alquilo de circonio, **28** y el hidruro de circonio, **19** se observa que, tal y como era de esperar, el enlace circonio-hidruro es más reactivo que el enlace circonio-alquilo, y el proceso de deshidropolimerización tiene lugar a velocidades de reacción más altas con este último.

Los polisilanos obtenidos se han caracterizado mediante las técnicas habituales. A continuación se presentan los espectros de <sup>1</sup>H-RMN obtenidos en la reacción de SiPhH<sub>3</sub> con el derivado monometilo de circonio, **28**.

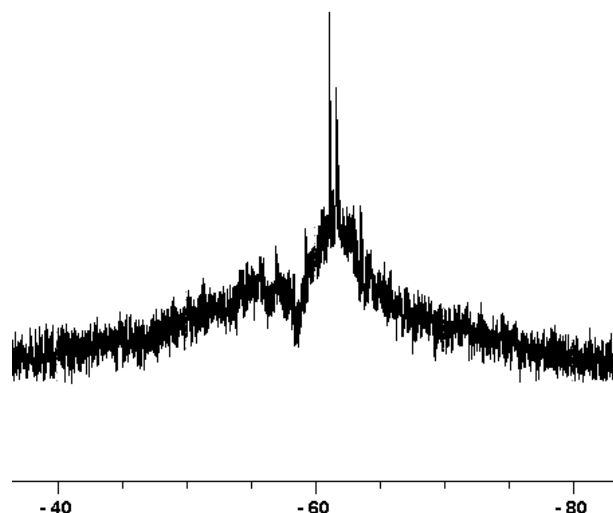


**Figura 25.:** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las muestras de polisilanos obtenidas en las condiciones indicadas en cada caso

Es bien conocido que los complejos de circonio son, en general, más selectivos hacia la formación de polímeros lineales en comparación con los de titanio.<sup>[7, 14]</sup> Esto queda reflejado en las resonancias obtenidas, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para los hidrógenos de grupos  $-\text{SiH}$ . En comparación con los resultados obtenidos en las reacciones catalíticas realizadas con el derivado de titanio, se observan ahora relaciones de fracciones lineales/cíclicas más altas a temperatura ambiente (Figura 25, a). Incluso el aumento de la temperatura a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 25, b) genera dos distribuciones de señales mejor diferenciadas en las que se sigue observando una señal mayoritaria correspondiente a las fracciones lineales y donde la proporción de oligómeros cíclicos aumenta aproximadamente en un 30% respecto a las obtenidas a temperatura ambiente.

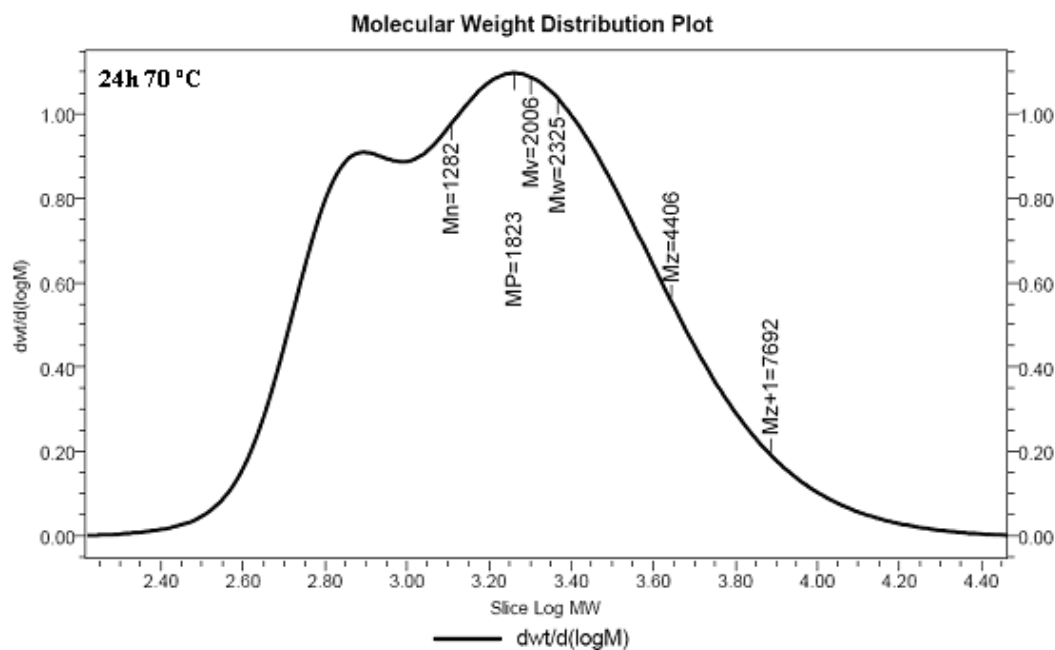
En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observan también, después de 24 horas a temperatura ambiente, las señales asignadas al dímero,  $\text{H}_2\text{PhSi}-\text{SiPhH}_2$  y al trímero,  $\text{H}_2\text{PhSi}-(\text{SiPhH})-\text{SiPhH}_2$ .

El análisis del espectro de  $^{29}\text{Si}$  DEPT después de 24 horas a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 26) nos permite también confirmar la presencia de polímeros lineales. La señal ancha observada en el intervalo de  $\delta -60$  a  $-63$  corresponde a átomos de silicio de grupos  $-\text{SiH}$ , mientras que las que aparecen a campo más alto ( $\delta -57$  a  $-59$ ) y en fase negativa quedan asignados a los átomos de silicios de grupos terminales  $-\text{SiH}_2$ .



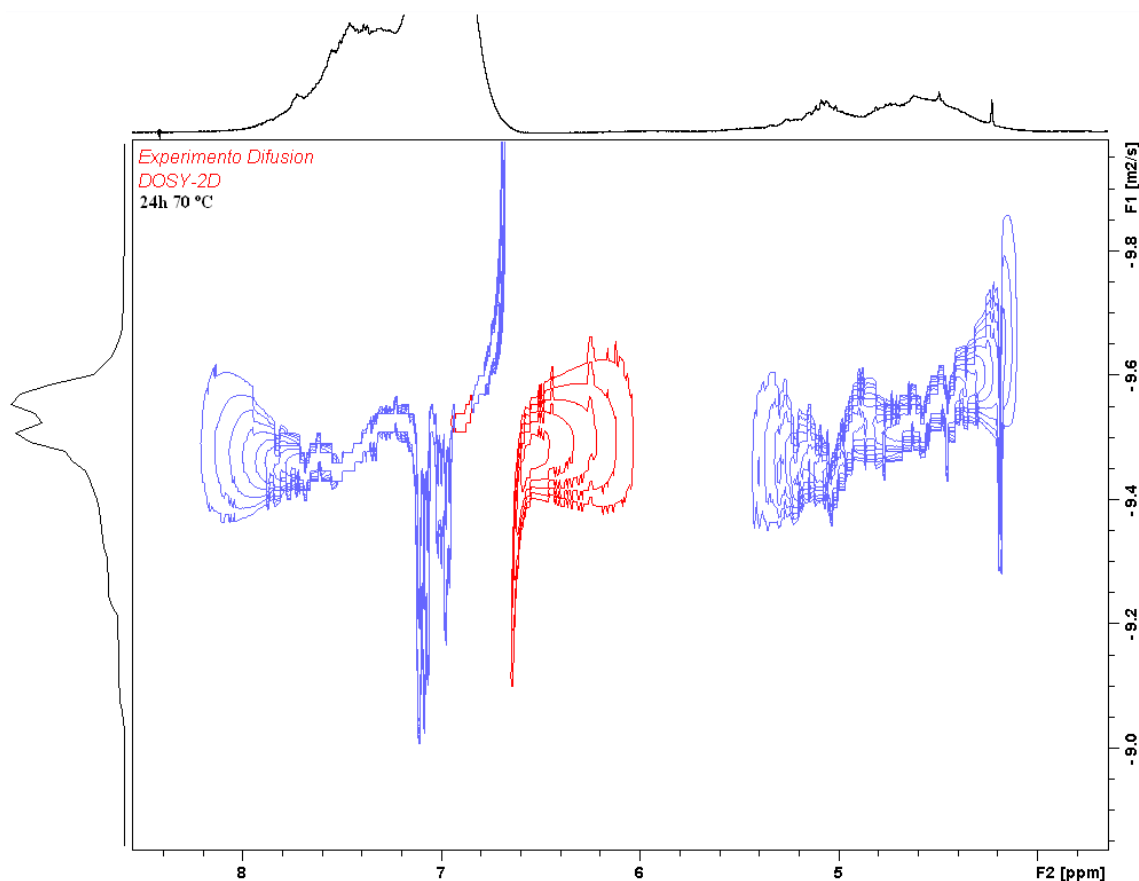
**Figura 26.:** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  DEPT (Entrada 2, Tabla 36)

El análisis de GPC del polisilano obtenido a 70 °C y 24 horas de reacción (Figura 27) permite confirmar, por un lado, la mayor proporción de cadenas lineales obtenidas en comparación con los resultados ya descritos para el complejo **27** en análogas condiciones de reacción. Esto da lugar a un cromatograma en el caso del derivado **28** en el que, con valores promedio de pesos moleculares sin diferencias significativas respecto a los obtenidos con **27**, la distribución bimodal es ahora directamente apreciable, gracias a la diferente área de una y otra distribución.



**Figura 27.:** Grafica de polidispersidad (Entrada 2, Tabla 36)

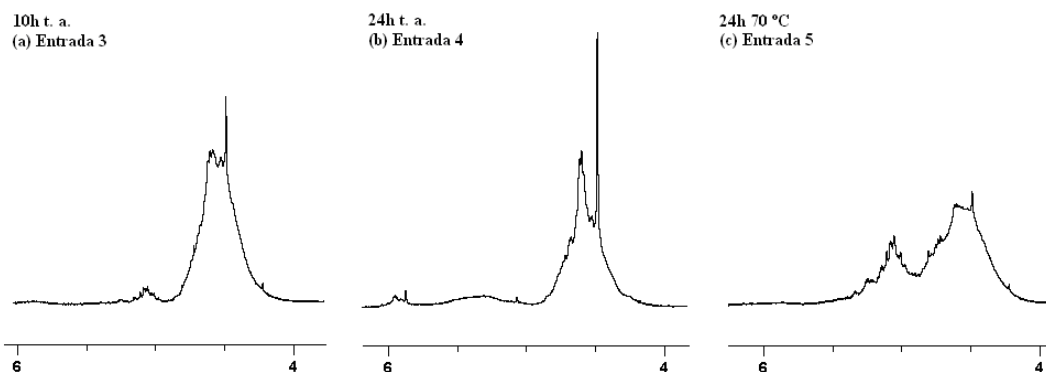
La confirmación del tamaño parecido de ambas distribuciones, reflejado en la estrecha polidispersidad obtenida en la curva de GPC, se obtiene también del espectro DOSY bidimensional (Figura 28). De nuevo, al igual que ocurre para el polisilano generado con el complejo de titanio, **27** (Figura 24) no hay diferencias significativas en las velocidades de difusión del grupo de señales debidas a la fracción cíclica y a la fracción lineal.



**Figura 28.:** Espectro DOSY 2D (Entrada 2, Tabla 36)

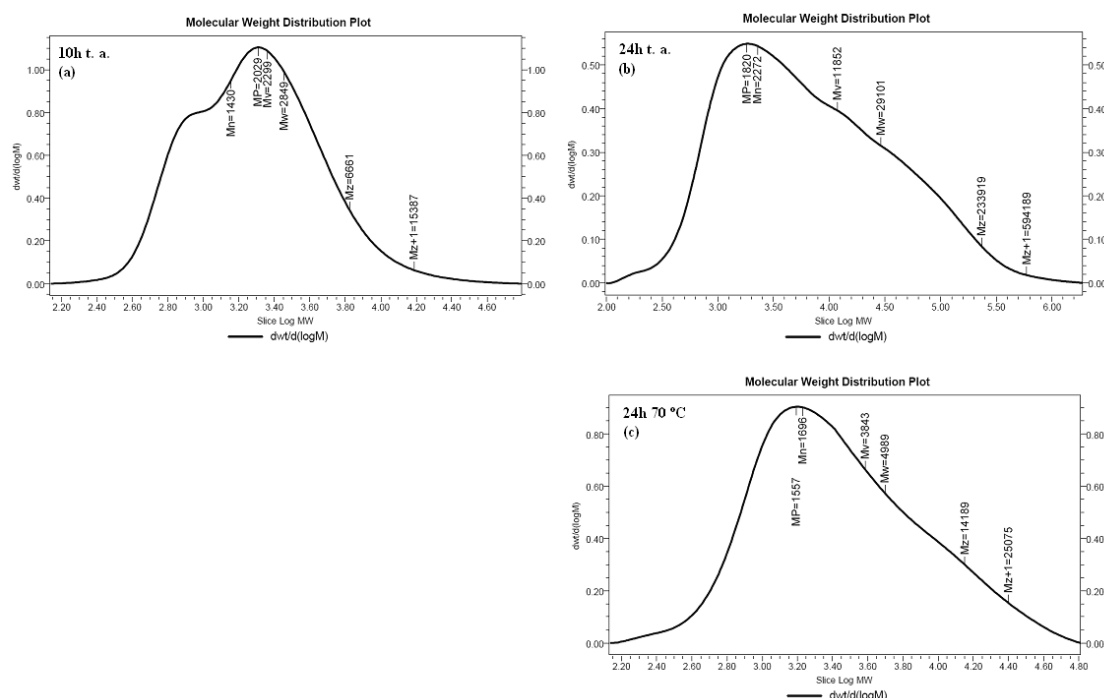
Los mejores resultados en cuanto al crecimiento de las cadenas lineales se obtienen cuando se hace la reacción con el complejo hidruro de circonio **19** (Entradas 3-5, Tabla 36).

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 29) son esencialmente iguales que los obtenidos de las muestras del polímero generado con el catalizador **28** y confirman también el bajo porcentaje relativo de la fracción cíclica a temperatura ambiente (Figura 29, a) y el aumento gradual de éste con temperaturas y tiempos de reacción altos (Figura 29, b y c). Estos valores están dentro de los obtenidos para polisilanos sintetizados con otro tipo de derivados metalloceno descritos en la bibliografía<sup>[7, 13, 14, 18, 28]</sup> y no muestran diferencias significativas respecto a éstos.



**Figura 29.:** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las muestras de polisilanos obtenidas en las condiciones indicadas en cada caso

Las curvas de GPC obtenidas para estas mismas muestras se recogen en la figura 30.



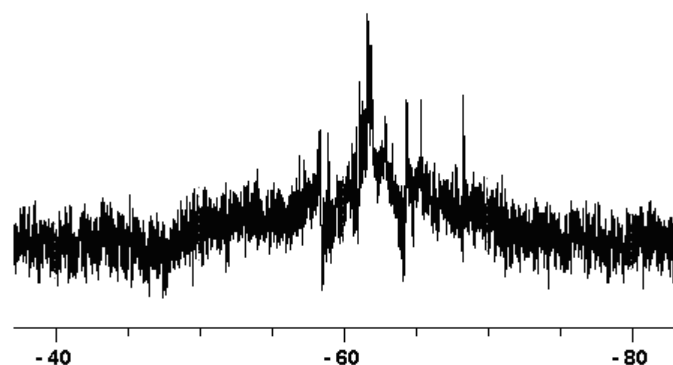
**Figura 30.:** Graficas de polidispersidad de las muestras de polisilanos obtenidas en las condiciones indicadas en cada caso

El análisis de GPC de los polisilanos obtenidos a 10 y 24 horas de reacción a temperatura ambiente (Figura 30, a y b) confirma de nuevo el aumento con el tiempo de la proporción de cadenas cíclicas obtenidas. Se produce también un aumento moderado del tamaño de las cadenas lineales. Mientras que el polímero generado después de 10 horas muestra valores de  $M_w$  y  $M_n$  que están dentro de los valores habituales para este tipo de polímeros generados con catalizadores metalloceno, los promedios de pesos moleculares obtenidos a las 24 horas apuntan a la formación de cadenas lineales de tamaño superior a las descritas hasta la fecha.<sup>[5, 6]</sup>

La curva del cromatograma obtenida a las 24 horas parece que no está bien resuelta, tal y como se ha encontrado anteriormente con el complejo de titanio **27**, pero el análisis de los datos crudos confirman una vez más que la solubilidad no es el problema. Pero si lo puede ser la presencia de cadenas muy ramificadas, que no eluyen bien por la columna y provocan ese efecto de hombro.

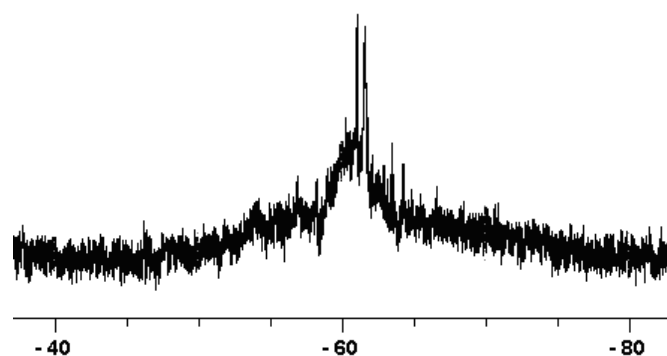
El aumento de la temperatura (Figura 30, c) causa, tal y como ya hemos tratado anteriormente, la depolimerización de las cadenas lineales por ruptura de enlaces Si-Si, que da lugar a la disminución de los pesos moleculares de las fracciones de mayor tamaño y al aumento del porcentaje de cadenas oligoméricas.

El espectro de  $^{29}\text{Si}$  DEPT realizado a las 24 horas a temperatura ambiente (Figura 31) confirma la presencia de polímeros lineales y oligómeros cíclicos en la muestra.



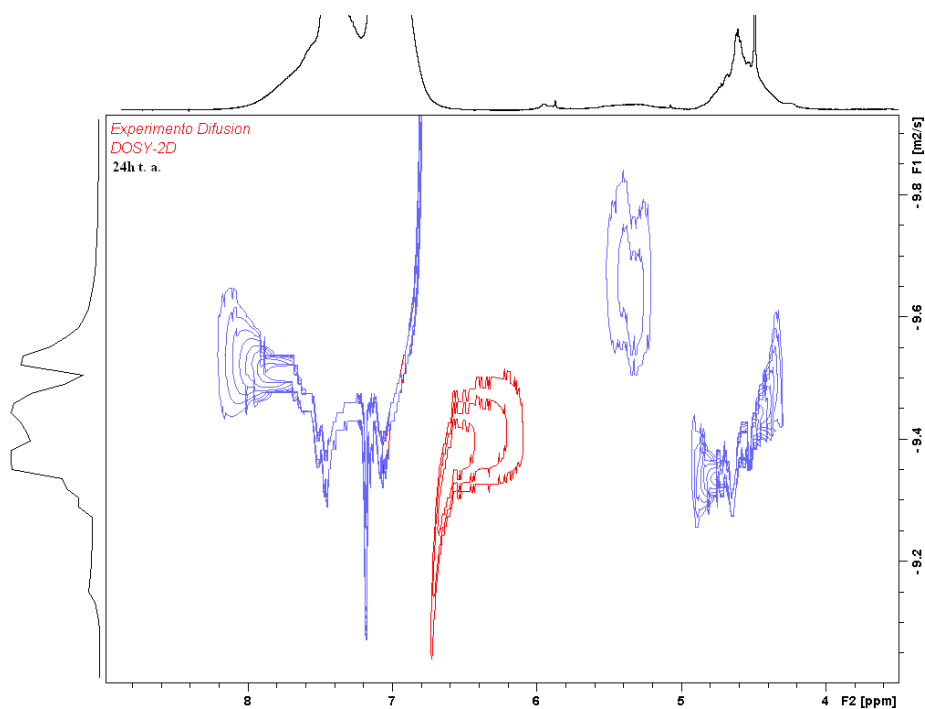
**Figura 31.:** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  DEPT (Entrada 4, Tabla 36)

El aumento de la temperatura a 70 °C (Figura 32) provoca un aumento de las señales correspondientes a grupos -SiH de oligómeros cíclicos en la muestra, encontrándose las mismas señales anteriormente observadas en el polímero obtenido con el compuesto metilo de circonio.

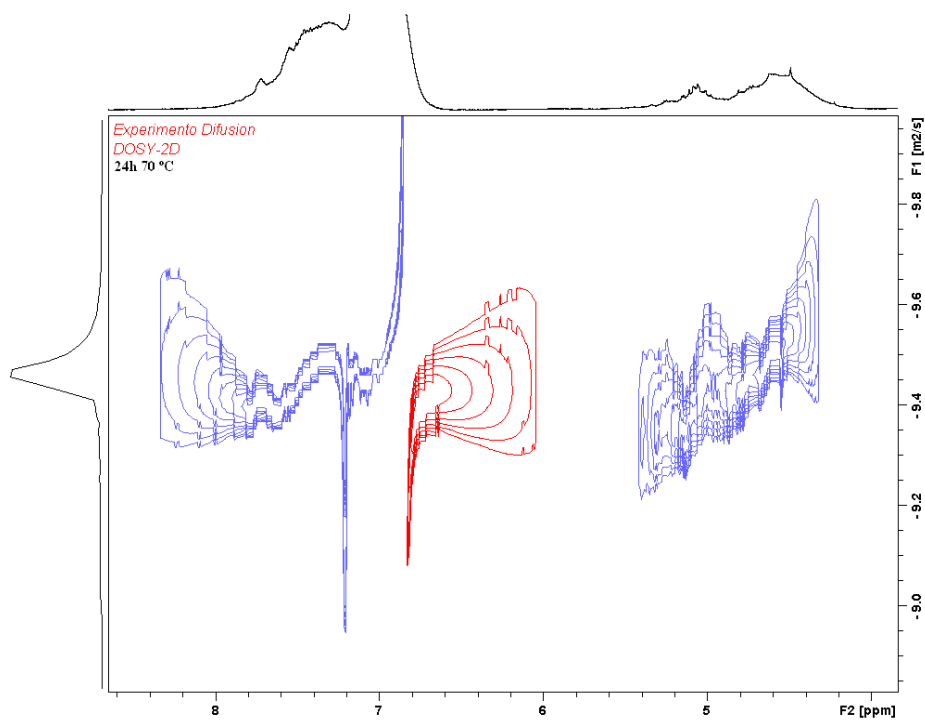


**Figura 32.:** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  DEPT (Entrada 5, Tabla 36)

Los espectros DOSY 2D a temperatura ambiente (Figura 33) y a 70 °C (Figura 34) también confirman estos resultados.



**Figura 33.:** Espectro DOSY 2D (Entrada 4, Tabla 36)

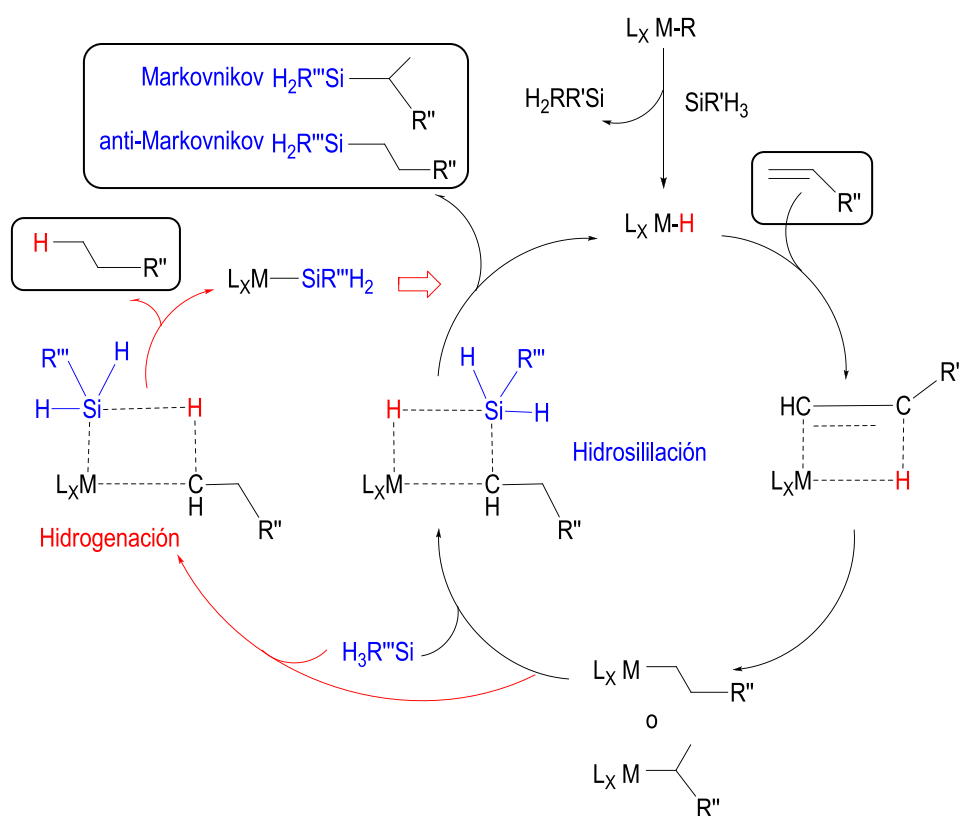


**Figura 34.:** Espectro DOSY 2D (Entrada 5, Tabla 36)

### V.3. Hidrosililación de Olefinas

Como se ha comentado en el primer capítulo, el proceso de hidrosililación de olefinas que tiene lugar en presencia de complejos de metales de transición y mezclas de olefinas e hidrosilanos, suele competir con la deshidropolimerización del silano presente y/o con la hidrogenación e isomerización del alqueno utilizado.<sup>[24, 26, 29]</sup>

El precursor del catalizador de estos procesos es normalmente un derivado cloro o alquilo metálico que reacciona con el silano para formar un complejo metal-hidruro y/o metal-sililo, que son especies activas de estos procesos (Esquema 52).



**Esquema 52.:** Mecanismo aceptado para la hidrosililación de olefinas

A partir del derivado M-hidruro, la coordinación y posterior inserción de la olefina en el enlace M-H da lugar a la especie M-alquilo, cuya estructura final dependerá de si la inserción se ha producido en posiciones 1,2 o 2,1 respecto al doble enlace. La coordinación de una molécula de hidrosilano al centro metálico genera la activación del enlace Si-H que permite la obtención, a través de intermedios de cuatro centros, de los productos de hidrosililación, que dependiendo del intermedio alquilo formado, serán los productos Markovnikov o anti-Markovnikov. En la última



etapa del ciclo catalítico se recupera, junto con la generación del nuevo hidrosilano, la especie activa M-H.

La distinta disposición en torno al metal de los enlaces Si-H, M-H y M-Si en estos intermedios de cuatro centros puede dar lugar a una reacción competitiva en la que se produzca un complejo con un enlace M-Si y la hidrogenación final de la olefina. Ese derivado M-Si puede continuar el ciclo catalítico bien regenerando la especie hidruro por reacción con una nueva molécula de silano, bien interaccionando con el doble enlace de una olefina para continuar con la hidrosililación.

La selectividad hacia cada uno de estos procesos se ve influenciada por el catalizador, el hidrosilano, la naturaleza de la olefina y la concentración de olefina/hidrosilano utilizada.<sup>[29-33]</sup> A continuación resumimos brevemente las tendencias observadas para cada uno de estos factores en los procesos catalíticos de este tipo estudiados con derivados metalloceno del grupo 4.

#### × Catalizador

Al utilizar diferentes metales, se observa que la selectividad hacia la hidrosililación difiere. En la reacción de  $[MCp_2Cl_2]/Li^nBu$  con olefinas y  $SiMePhH_2$ , cuando  $M = Zr$  los productos procedentes de la hidrosililación son mayoritarios. El porcentaje de productos provenientes de la deshidropolimerización del silano y/o la hidrogenación de la olefina<sup>[29]</sup> aumenta cuando se emplea titanio como catalizador, mientras con hafnio estos productos ni siquiera se observan.<sup>[30]</sup>

Existen pocos ejemplos en los que se haya conseguido controlar el proceso regioselectivamente y/o estereoselectivamente. Takahashi<sup>[31, 34]</sup> ha descrito que el complejo  $[ZrCp_2Cl_2]$  cataliza regioselectivamente la hidrosililación de olefinas terminales en presencia de  $MgBrEt$  y  $SiPh_2H_2$ . Este resultado parece indicar la participación de derivados metalloceno sililhidruro, que son capaces de reaccionar con las olefinas, a través de procesos de hidrocirconación o sililcirconación, antes de producir la dimerización del silano.<sup>[31]</sup>

#### × Hidrosilano

En general, la reactividad del hidrosilano disminuye en el orden  $SiRH_3 > SiR_2H_2 > SiR_3H$ . Hasta la fecha, no se conocen catalizadores activos de metales del grupo 4 en la hidrosililación de olefinas con silanos terciarios, aunque se encuentran ejemplos para metales de los últimos grupos de transición.<sup>[35]</sup>

Waymouth ha encontrado que la utilización de un silano secundario, frente a uno primario, en la reacción con  $[ZrCp_2Cl_2]/Li^nBu$  y estireno, aumenta la selectividad hacia el proceso de hidrosililación, porque la deshidropolimerización de los silanos secundarios es más lenta.<sup>[32]</sup> Sin

embargo, esta observación no puede generalizarse ya que, en general, también los procesos de hidrosililación transcurren menos favorablemente al utilizar silanos secundarios, de manera que el método ha resultado ser poco eficaz en el proceso de hidrosililación regioselectiva de otras olefinas.

#### × Olefinas

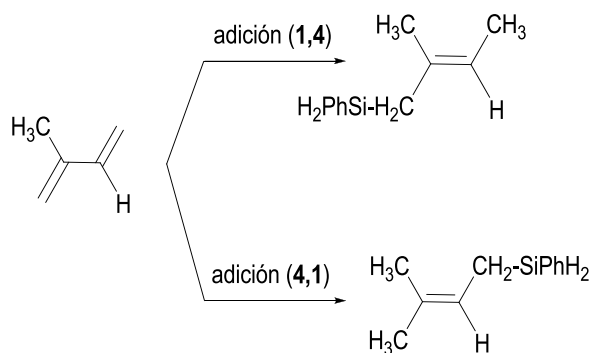
La regioselectividad del proceso depende también de la naturaleza y de la concentración de la olefina utilizada.

El aumento de la relación silano/olefina favorece la deshidropolimerización del silano.

Las olefinas acíclicas terminales reaccionan normalmente para dar como producto mayoritario el resultante de la hidrosililación. La reactividad de los alquenos acíclicos internos depende en gran medida del catalizador utilizado. En general, los complejos de circonio hidrosililan preferentemente este tipo de olefinas, mientras que los derivados de titanio suelen generar mezclas del producto de la hidrogenación junto con el de la hidrosililación.<sup>[30]</sup>

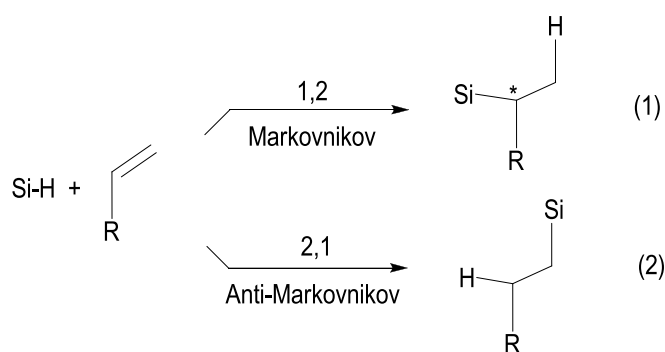
Las olefinas cíclicas normalmente son difíciles de hidrosililar. En general, hay tres procesos que compiten: la deshidropolimerización del silano, que suele ser el proceso más favorecido, la hidrosililación de la olefina, y la reacción de acoplamiento Si-C, para formar el correspondiente alquenilsilano.<sup>[30]</sup>

En general, la hidrosililación de dienos asimétricos da lugar a mezclas de regioisómeros cuando se utilizan catalizadores de metales de los últimos grupos de transición, pero cuando se emplea titanio como catalizador, se observan selectivamente los productos procedentes de la hidrosililación (1,4). En concreto, la hidrosililación (1,4) de isopreno se ha observado antes para complejos de titanio,<sup>[33]</sup> pero con complejos de metales de los últimos grupos de transición normalmente se observa la formación de una mezcla de los isómeros correspondientes a la adición (1,4) y (4,1) del enlace Si-H al doble enlace C=C (Esquema 53).<sup>[36]</sup>



**Esquema 53.:** Productos obtenidos en la hidrosililación de isopreno con los catalizadores de Rh y Pd

En cuanto a la estereoselectividad de la reacción en el proceso de hidrosililación de  $\alpha$ -olefinas, la adición del enlace Si-H puede dar lugar a dos posibles regioisómeros. La adición (1,2) produce nuevos centros estereogénicos (Esquema 54), mientras que la adición (2,1) da lugar a productos aquirales. Los metales de los primeros grupos de transición favorecen el producto de hidrosililación anti-Markovnikov (inserción 2,1) mientras que el producto Markovnikov (inserción 1,2) es más común para los metales de los últimos grupos de transición.<sup>[37]</sup>



**Esquema 54.:** Adición del enlace Si-H a la olefina

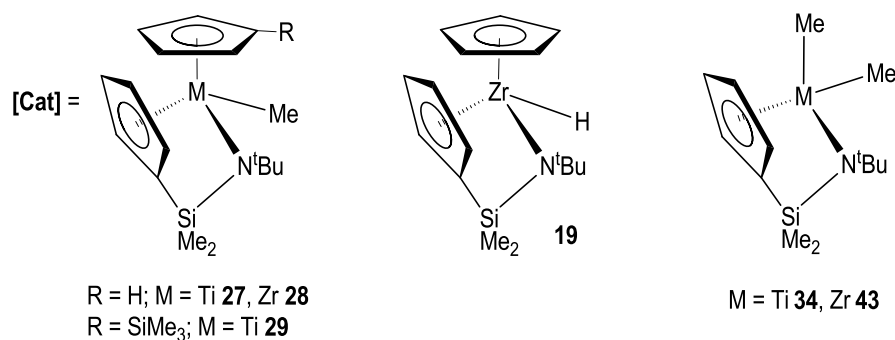
### V.3.1. Reactividad catalítica de complejos metilo de titanio y circonio e hidruro de circonio

El mecanismo de la hidrosililación de olefinas catalizada por complejos metalloceno del grupo 4 parece transcurrir de forma diferente al mecanismo de la catálisis de polimerización de olefinas Ziegler-Natta. La participación de intermedios concertados de cuatro centros elimina la necesidad de que el complejo metálico disponga de dos posiciones adyacentes susceptibles de reaccionar, tal y como ocurre en los procesos de coordinación-inserción de la polimerización de olefinas. A pesar de ello, solamente derivados metalloceno clásicos del tipo  $[MCp_2X_2]$  ( $M$  = metal del grupo 4) han sido estudiados en procesos de hidrosililación de olefinas.<sup>[10, 30-34, 38]</sup>

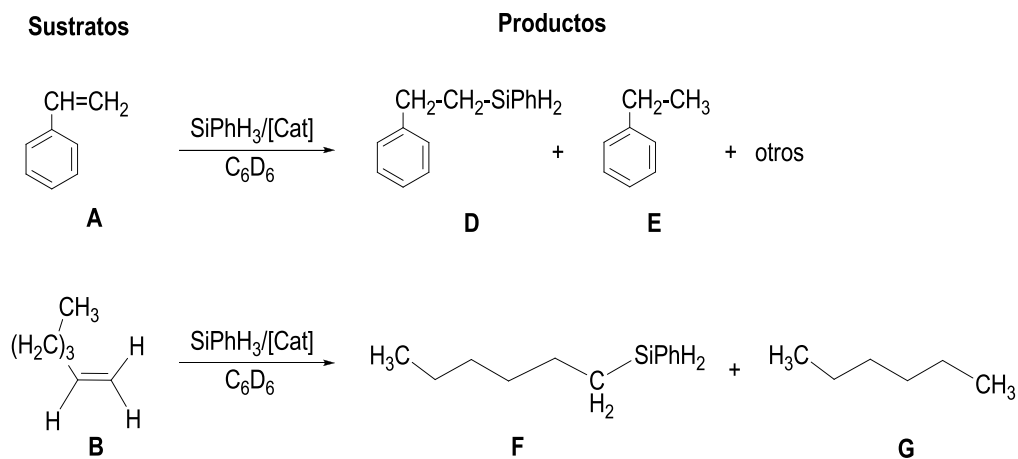
Los compuestos que se han descrito en los capítulos anteriores contienen una sola posición susceptible de reaccionar y resultan por ello interesantes como candidatos para estudiar estos procesos. Por un lado, su capacidad para catalizar el proceso permitiría confirmar la participación de intermedios concertados del tipo propuesto. Además, este tipo de complejos son especies con entornos de coordinación metálicos más cerrados, en comparación con los derivados metalloceno clásicos. Esto podría generar catalizadores en los que la generación de

polisilanos se viese desfavorecida, incrementando la regioselectividad en la hidrosililación de olefinas.

Todos los experimentos se han hecho a nivel de tubo de RMN, utilizando un equivalente de los complejos organometálicos **19**, **27-29**, **34**<sup>[39]</sup> y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2]$  (**43**)<sup>[40]</sup> (Figura 35) frente a 40 y/o 250 equivalentes de olefina y fenilsilano (relación  $[\text{Cat}]/[\text{S}] = 2.5$  y/o 0.4 mol%, respectivamente).<sup>[41]</sup> Se han empleado olefinas terminales como estireno (**A**), 1-hexeno (**B**) (Esquema 55) y 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) (**C**) (Esquema 57) para poder comparar el distinto comportamiento de cada una de ellas.



**Figura 35.:** Complejos utilizados en el proceso de hidrosililación de olefinas



**Esquema 55.:** Hidrosililación de estireno y 1-hexeno con los complejos de titanio y circonio

Los productos de hidrosililación fenil(etil-2-fenil)silano (**D**) y fenilhexilsilano (**F**)<sup>[42]</sup> han sido identificados mediante las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN por comparación con datos de RMN ya descritos en la bibliografía, y los alcanos feniletano (**E**) y hexano (**G**) por comparación con datos de RMN de muestras disponibles comercialmente.

Los resultados obtenidos con los complejos de titanio se recogen en la tabla 37.

**Tabla 37.:** Reacciones de estireno (**A**) y 1-hexeno (**B**) en presencia de los complejos de titanio **27**, **29** y **34**

Entrada	Cat.	Sustratos	[Cat]/[S] (mol %)	T(°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Distribución Productos (%)	
							Si-H <sup>(a)</sup>	H-H <sup>(b)</sup>
1	CpTi-Me	A/SiPhH <sub>3</sub>	2.5	t. a.	2	41	15	85
2					4	100 <sup>(*)</sup>	49	42
3				70	3	100	58	42
4		2° Ciclo	2.5	t. a.	24	0	-	-
5				70	96	83	36	64
6			0.4	t. a.	20	0	-	-
7				70	4	33	30	70
8					7	100	43	57
9		A/SiPh <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.5	70	72	12	0	100
10					>7d	100	15	85
11		B/SiPhH <sub>3</sub>	2.5	t. a.	3	34	29	71
12					6	100	52	48
13			0.4	t. a.	6	81	42	58
14	Cp'Ti-Me	A/SiPhH <sub>3</sub>	2.5	t. a.	8	13	31	69
15					20	100	41	59
16				70	3	92	54	46
17	Ti-Me <sub>2</sub>	A/SiPhH <sub>3</sub>	2.5	t. a.	24	0	-	-
18				70	6	0	-	-
19					20	76 <sup>(*)</sup>	42	58
20					24	100 <sup>(*)</sup>	40	55

<sup>(a)</sup> Producto de hidrosililación. <sup>(b)</sup> Producto de hidrogenación. <sup>(\*)</sup> Se observa la formación de un producto minoritario que no ha podido ser identificado.

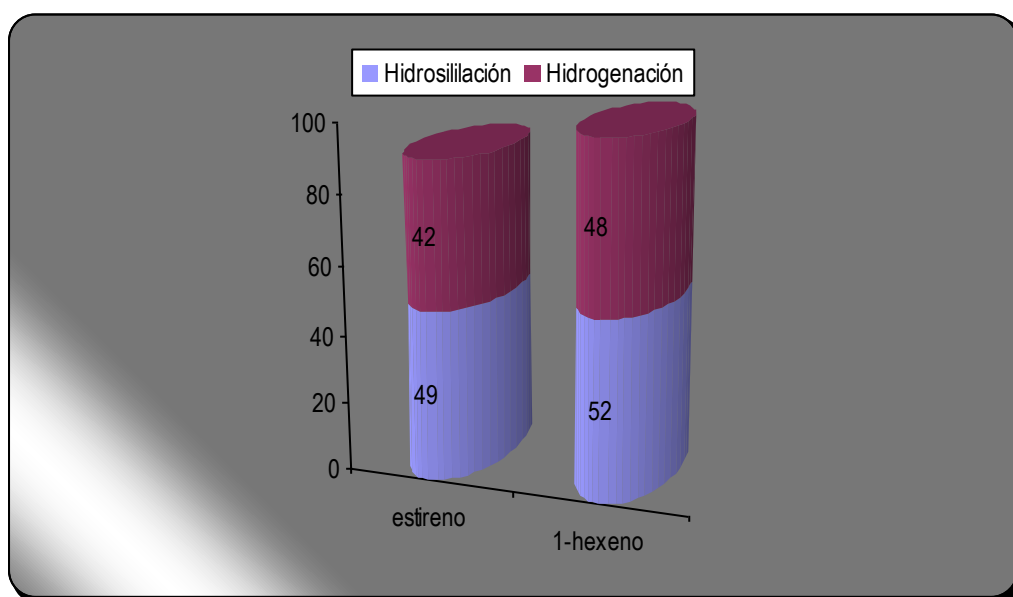
Con cualquiera de los sistemas catalíticos que hemos probado en las reacciones con olefinas y silanos, los procesos de hidrogenación e hidrosililación han resultado ser competitivos. La distribución final de los productos depende tanto de la olefina como del catalizador utilizado. Por

otro lado y tal y como es habitual para otros sistemas metalloceno del grupo 4 descritos en la bibliografía, nuestros catalizadores generan selectivamente, frente a olefinas terminales, el producto de la adición anti-Markovnikov al doble enlace de la olefina.<sup>[34]</sup>

Una característica interesante de nuestros catalizadores es que, frente a otros derivados metalloceno del grupo 4 activos en este tipo de reacciones, en ningún caso se observan productos secundarios procedentes de la deshidropolimerización del silano utilizado.<sup>[29, 32]</sup>

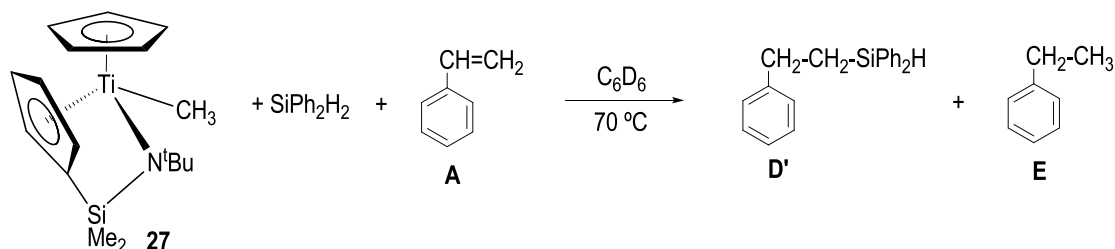
Con los catalizadores de titanio, la velocidad de conversión aumenta en general al aumentar la temperatura y la relación [Cat]/[Sustrato], sin que se vea afectada la distribución de productos final obtenida. La selectividad del proceso de hidrosililación tampoco se ve afectado por la naturaleza de la olefina, de modo que las dos olefinas terminales estireno y 1-hexeno generan el producto de hidrosililación e hidrogenación en casi los mismos porcentajes (Grafico 3). En cambio, en la bibliografía está descrito que con derivados titanoceno<sup>[29]</sup> el porcentaje de productos de hidrosililación es menor que los porcentajes de hidrogenación y/o isomerización.

**Grafico 3.:** Selectividad de la conversión de las olefinas **A** y **B** con el complejo **27**



La actividad del catalizador de titanio, **27**, disminuye notablemente durante un segundo ciclo (Entradas 4 y 5). De ese modo, al incorporar estireno y silano en las mismas proporciones, la reacción requiere temperaturas de 70 °C y largos tiempos de reacción para alcanzar conversiones cercanas al 80%. Este hecho se relaciona normalmente con la poca estabilidad de la especie activa durante la catálisis.

La sustitución de  $\text{SiPhH}_3$  por un silano secundario,  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$  (Entradas 9 y 10), disminuye las conversiones de estireno drásticamente. En este caso, solamente después de 3 días a  $70^\circ\text{C}$  es posible observar el 12% de conversión de la olefina (Esquema 56).



**Esquema 56.:** Hidrosililación de estireno con el complejo **27** y  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$

Las entradas 2, 3, 15, 16, 17 y 20 nos permiten comparar los derivados de titanio **27**, **29** y **34** como catalizadores de la hidrosililación de estireno.

De los resultados obtenidos podemos concluir que el derivado **27** es el más activo de los tres a temperatura ambiente. La presencia de un anillo ciclopentadienilo sustituido tiene un efecto relevante en la actividad del complejo metálico solo a temperatura ambiente (Entradas 14 y 15 frente a 2), mientras que a  $70^\circ\text{C}$  la actividad de ambos complejos **27** o **29** es muy similar. Un dato sorprendente es el hecho de que el derivado dimetil amidosililciclopentadienilo, **34**, que posee un entorno de coordinación metálico más accesible, presente una actividad muy por debajo de la encontrada para los derivados **27** y **29**, en cualquiera de las condiciones ensayadas.

Los datos obtenidos para las reacciones de estireno y 1-hexeno con los catalizadores de circonio **19**, **28** y **43** en presencia de  $\text{SiPhH}_3$  se resumen en la tabla 38.

Los catalizadores de circonio **28** y **43** (Entradas 1-7 y 14-16), son en general, menos activos en comparación con los que hemos examinado de titanio. Así, solamente el complejo monohidruro **19** es capaz de hidrosililar estireno a temperatura ambiente, con velocidades de conversión que son menores que con el derivado monometilo de titanio **27** y mayores que con el complejo **29**, con el anillo ciclopentadienilo sustituido.

**Tabla 38.:** Reacciones de estireno (**A**) y 1-hexeno (**B**) con  $\text{SiPh}_3\text{H}$  en presencia de los complejos de circonio **19**, **28** y **43**

Entrada	Cat.	Olefina	[Cat]/[S] (mol %)	T(°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Distribución Productos (%)	
							Si-H <sup>(a)</sup>	H-H <sup>(b)</sup>
1	<b>Zr-Me</b>	<b>A</b>	2.5	t. a.	20	0	-	-
2				70	6	59	81	19
3					20	100	88	12
4		<b>B</b>	2.5	t. a.	20	0	-	-
5				70	6	79	47	53
6					20	100	69	31
7		<b>B/SiPh<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	2.5	70	6d	73	48	52
8	<b>Zr-H</b>	<b>A</b>	2.5	t. a.	6	46	91	9
9					20	100	91	9
10				70	20	100	94	6
11		<b>B</b>	2.5	t. a.	20	0	-	-
12				70	5	94	41	59
13					20	100	50	50
14	<b>Zr-Me<sub>2</sub></b>	<b>A</b>	2.5	t. a.	20	0	-	-
15				70	6	74	88	12
16					20	100	87	13

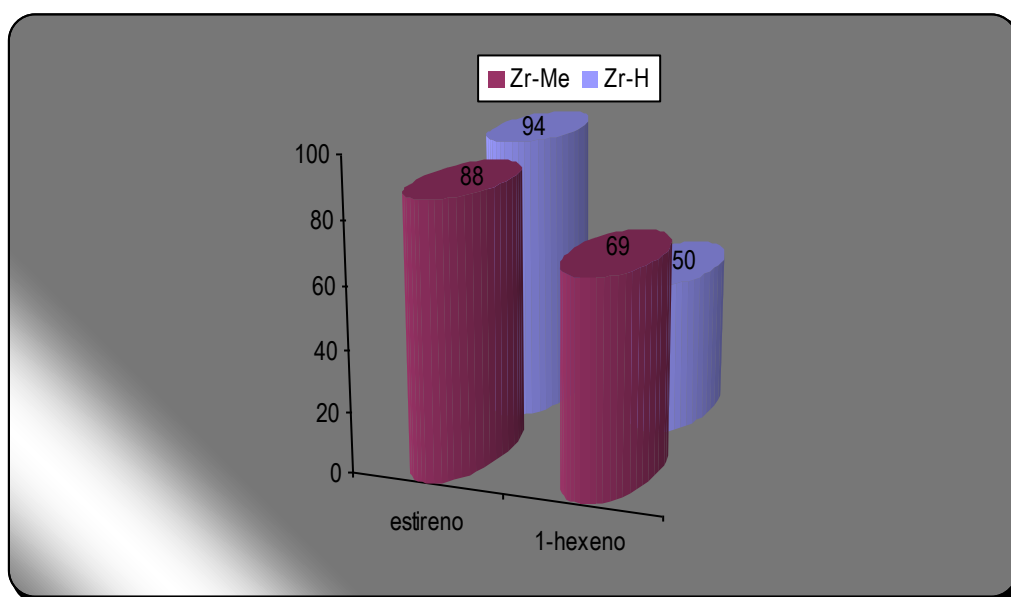
<sup>(a)</sup> Producto de hidrosililación. <sup>(b)</sup> Producto de hidrogenación.

En general, cualquiera de los derivados de circonio examinados son también catalizadores más selectivos hacia el proceso de hidrosililación que los de titanio (Gráfico 4).

A altas temperaturas, los catalizadores de circonio son activos en la hidrosililación de estireno y 1-hexeno, con selectividades que dependen en gran medida de la naturaleza de la olefina utilizada. Así, estireno se convierte a fenil(etil-2-fenil)silano con selectividades próximas al 90% con cualquiera de los complejos **19**, **28** o **43**, mientras 1-hexeno genera fenilhexilsilano y hexano en relación 70:30 y 50:50 con los complejos **19** y **28**, respectivamente.

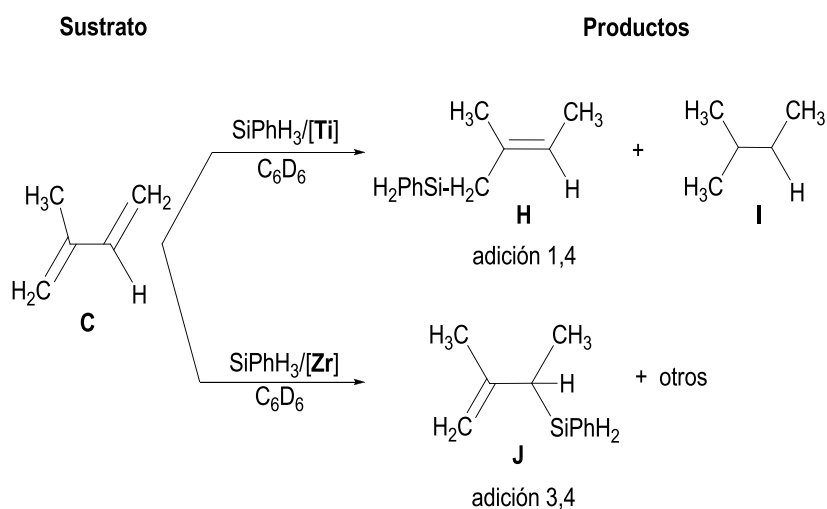


**Grafico 4.:** Selectividad de la hidrosililación de las olefinas **A** y **B** con los complejos **19** y **28**



De los pocos ejemplos que hay descritos en la bibliografía en los que se utilizan catalizadores del tipo zirconoceno<sup>[30-32, 34]</sup> en procesos de hidrosililación de olefinas, normalmente se utilizan silanos secundarios para evitar la formación de productos de deshidropolimerización no deseados. En nuestro caso, la utilización de  $\text{SiPhH}_3$  no genera ningún producto debido a la deshidropolimerización del mismo, característica que es también común a los catalizadores de titanio descritos anteriormente. El uso de  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$  (Entrada 7) requiere tiempos de reacción mayores (una semana), no proporcionándonos ninguna ventaja.

Los productos obtenidos de las reacciones entre 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) y  $\text{SiPhH}_3$  con el complejo de titanio **27** y los de circonio **19** y **28** se muestran en el esquema 57.



**Esquema 57.:** Hidrosililación de isopreno con el complejo de titanio **27** y los de circonio **19** y **28**

Los productos obtenidos con el complejo de titanio son el fenil(3,3-dimetilbutenil)silano (**H**), procedente de la hidrosililación (1,4) de uno de los enlaces Si-H del SiPhH<sub>3</sub>, que se ha observado antes para complejos de titanio,<sup>[33]</sup> y el correspondiente alcano 4-metilbutano (**I**), producto de la hidrogenación del isopreno.

En cambio, cuando se utilizan los compuestos de circonio **19** y **28** como catalizadores del proceso, se observa la formación de una mezcla de productos, diferentes a los que se forman con el catalizador de titanio, de los que solamente se ha podido caracterizar inequívocamente el alqueno 2,3-dimetil-3-(fenilsilil)propeno (**J**), producto mayoritario y generado mediante la adición (3,4) de uno de los enlaces Si-H del SiPhH<sub>3</sub>, a uno solo de los dobles enlaces del isopreno. En este caso el proceso es regioselectivo, formándose además el correspondiente producto Markovnikov.

El producto de hidrosililación **H** ha sido identificado mediante las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN, por comparación con datos de RMN ya descritos en la bibliografía,<sup>[33]</sup> y el alcano **I** por comparación con datos de RMN de muestras disponibles comercialmente. La formación del producto **J** no tiene antecedentes y su estructura ha sido identificada mediante espectroscopia de <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-RMN, <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si HMBC y <sup>29</sup>Si DEPT y los datos se comentan a continuación.

Los datos obtenidos para las reacciones de isopreno con el compuesto de titanio **27** y los de circonio **19** y **28** en presencia de SiPhH<sub>3</sub> se resumen en la tabla 39.

**Tabla 39.:** Hidrosililación de isopreno (**C**) con SiPhH<sub>3</sub>, en presencia de **19**, **27** y **28**

Entrada	Cat.	[Cat]/[S] (mol %)	T(°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Distribución Productos (%)		
						Si-H <sup>(a)</sup>	H-H <sup>(b)</sup>	otros <sup>(*)</sup>
1	<b>CpTi-Me</b>	2.5	t. a.	6	34	100	0	-
2				14	100	91	9	-
3	<b>Zr-Me</b>	2.5	110	14	67	61	-	39
4				24	100	46	-	54
5	<b>Zr-H</b>	2.5	110	14	80	59	-	41
6				24	100	49	-	51

<sup>(a)</sup> Producto de hidrosililación (1,4) para Ti y (3,4) para Zr. <sup>(b)</sup> Producto de hidrogenación. <sup>(\*)</sup> Se observa la formación de otros productos que no han podido ser identificados.

Isopreno experimenta con el complejo de titanio a temperatura ambiente procesos de hidrosililación (Entradas 1 y 2) con buenas actividades y altas selectividades. La conversión de isopreno con los derivados de circonio, alcanza valores del 100% solo a 110 °C y 24 horas de reacción (Entradas 4 y 6) y conduce a la formación del derivado de la hidrosililación, más otros productos que no han podido ser identificados. A temperaturas inferiores la reacción es muy lenta.

### Caracterización espectroscópica de RMN de 2,3-dimetil-3-(fenilsilil)propeno (**J**)

Los estudios de RMN realizados para la reacción de isopreno y  $\text{SiPhH}_3$  con los complejos de circonio, descrita en el esquema 57, permiten descartar la formación de los productos de adición 4,1 y/o 1,4 que han sido descritos con anterioridad en la bibliografía.<sup>[43]</sup> Por las mismas razones es posible descartar procesos de adición de dos de los enlaces Si-H de  $\text{SiPhH}_3$  a isopreno, que generan productos cuyos datos de RMN son también conocidos.<sup>[33]</sup>

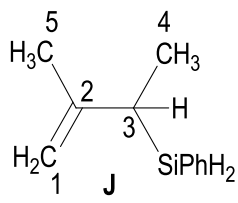
El derivado **J** ha sido caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN,  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC y  $^{29}\text{Si}$  DEPT.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, cuyos datos se recogen en la tabla 40, muestran, un doblete a campo bajo para los protones metilénicos no equivalentes del grupo  $=\text{CH}_2$  que se asocia en el espectro bidimensional de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con la señal que aparece a  $\delta$  109.2, con desplazamientos típicos de grupos alqueno.

El protón del grupo  $-\text{CH}(3)$  se observa como un multiplete que resuena a campo más alto, correlacionado en el espectro bidimensional con la señal de carbono a  $\delta$  27.9. Se observa también un singlete para los protones del grupo  $-\text{CH}_3(5)$  que se asocian con la señal en  $^{13}\text{C}$ -RMN a  $\delta$  24.3 y un doblete para los protones del grupo  $-\text{CH}_3(4)$  que se acoplan con el protón del  $-\text{CH}(3)$  y que se corresponden con la señal a  $\delta$  16.3 en el espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observa también la señal correspondiente al carbono  $-\text{C}(2)$  a  $\delta$  132.7. Además, a campo bajo se observa un multiplete asignado a los protones unidos al átomo de silicio del grupo  $-\text{SiPhH}_2$ , así como dos multipletes para los protones correspondientes al grupo fenilo unido al átomo de silicio.

El espectro de  $^{29}\text{Si}$  DEPT confirma que el átomo de silicio pertenece a un grupo  $-\text{SiH}_2$  y el espectro  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC nos permite calcular la constante de acoplamiento  $J_{\text{Si-H}}$  que también se utiliza para distinguir entre un silano secundario o terciario. A la vista de estos datos podemos proponer para el derivado **J** la estructura reflejada en el esquema 57 y en la tabla 40.

**Tabla 40.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el derivado **J**

<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>			
	<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	<b><sup>29</sup>Si-RMN</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	7.49 (m, 2H- <i>o</i> ) 7.13 (m, 3H- <i>m, p</i> )	136.6, 130.7, 128.8 148.5 (–, <i>ipso</i> -C)	
<b>=CH<sub>2</sub></b>	4.71 (d, 2H)	109.2	
<b>Si-H<sub>2</sub></b>	4.46 (m, 2H)	-	-34.5 ( $J_{\text{Si-H}} = 194\text{Hz}$ )
<b>-CH</b>	1.82 (m, 1H)	27.9	
<b>-CH<sub>3</sub></b>	1.67 (s, 3H)	24.3	
<b>-CH<sub>3</sub></b>	1.15 (d, 3H)	16.3	
<b>-C-</b>	-	132.7	

### V.3.2. Reacciones de hidrosililación intramolecular

Los resultados descritos en el apartado anterior confirman que los complejos **19**, **27** y **28** son activos en la hidrosililación intermolecular de olefinas. A partir de estos resultados, nos propusimos estudiar la reacción de los complejos **31**, **32** y **33**, que poseen grupos alilo y 1-propenilo como sustituyentes de uno de los anillos ciclopentadienilo, en presencia de hidrosilanos, con el objetivo de investigar la reacción de hidrosililación intramolecular y sacar conclusiones sobre los mecanismos de este proceso de hidrosililación de olefinas.

#### Reacción del complejo de titanio **31** con SiPh<sub>1+x</sub>H<sub>3-x</sub> ( $x = 0, 1$ )

La reacción del derivado **31** con silanos se llevó a cabo en un tubo de RMN valvulado utilizando C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> como disolvente de reacción. El transcurso de la reacción se estudió mediante <sup>1</sup>H-RMN.

El tratamiento de **31** con SiPhH<sub>3</sub> en relación estequiométrica 1:1 permite observar mediante <sup>1</sup>H-RMN y al cabo de 4 horas a temperatura ambiente, la desaparición de las señales correspondientes a los productos de partida **31** y SiPhH<sub>3</sub>. Esa desaparición va acompañada de la generación de CH<sub>4</sub> (δ 0.16, s), de un multiplete a δ 7.44 y un cuartete a δ 4.46, asignado a SiMePhH<sub>2</sub> y de un singlete ancho a δ 4.61 asignado al trímero H<sub>2</sub>PhSi-(SiPhH)-SiPhH<sub>2</sub>.<sup>[6]</sup> Además, se observa en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN la aparición de una serie de señales anchas y poco resueltas en la zona de δ 7.0-5.5 y 1.9-0.15, que hacen pensar en la presencia de especies paramagnéticas de Ti(III). Se ha postulado la formación de especies hidruro y/o sililo dinucleares de Ti(III) como intermedios de la reacción entre los derivados alquilo e hidrosilanos.<sup>[8, 20, 44]</sup>

La reacción entre **31** y SiPh<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en similares condiciones no evoluciona a ningún producto nuevo a temperatura ambiente, observándose los derivados de partida inalterados después de 20 horas a esa temperatura. El calentamiento de las mezclas de reacción a 70 °C permite de nuevo observar la desaparición de los productos de partida junto con la formación de CH<sub>4</sub> y SiMePh<sub>2</sub>H,<sup>1</sup> que acompañan la aparición de señales anchas, proponiéndose la formación de especies paramagnéticas de Ti(III).

### Reacción de complejos monoalquilo de circonio con SiPh<sub>1+x</sub>H<sub>3-x</sub> (x = 0, 1)

La reacción de los complejos **32** y **33** con SiPhH<sub>3</sub> en relaciones estequiométricas 1:1, respectivamente y a temperatura ambiente, se llevó a cabo en benceno-*d*<sub>6</sub>, en un tubo de RMN valvulado para poder seguir la evolución del proceso mediante RMN. Ninguno de los complejos monoalquilo evoluciona en esas condiciones.

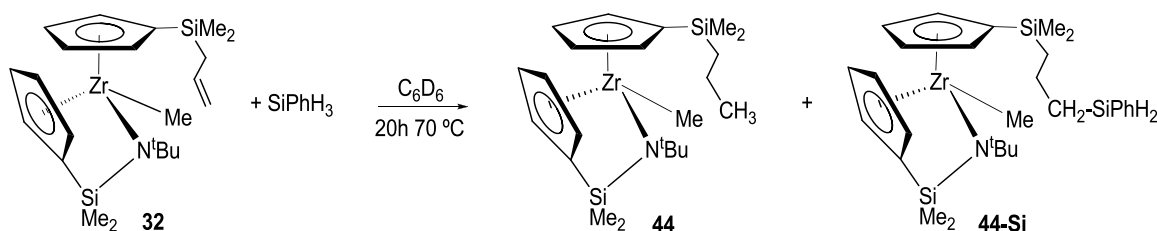
El calentamiento de la mezcla de reacción del complejo **32** con SiPhH<sub>3</sub> a 70 °C, permite observar, en las primeras 6 horas de reacción, la aparición de nuevas señales minoritarias en la zona de δ 4.3-4.5, que se han asignado a (SiPhH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2</sup> y SiMePhH<sub>2</sub><sup>3</sup>. Estas resonancias no aumentan su intensidad durante el desarrollo de la reacción. En ningún caso se detecta la formación de CH<sub>4</sub> ni de ninguna de las resonancias debidas al derivado hidruro **22** o al metalaciclo, **21**. Al cabo de más de 12 horas a esa misma temperatura, se observa, junto con la

<sup>1</sup> <sup>1</sup>H-RMN: δ 7.50 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.14 (m, 6H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.13 (q, 1H, SiH), 0.46 (d, 3H, Me); <sup>13</sup>C-RMN: δ 136.3 (–, *ipso*-C), 135.9, 130.4, 129.0 (+, *o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), –4.2 (+, Me); <sup>29</sup>Si DEPT: δ –17.5 (+, SiH), J<sub>Si-H</sub> = 188Hz.

<sup>2</sup> <sup>1</sup>H-RMN: δ 7.43 (d, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.05 (t, 3H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.49 (s, 2H, SiH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-RMN: δ 137.0, 130.4, 129.2 (+, *o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.7 (–, *ipso*-C); <sup>29</sup>Si DEPT: δ –61.2 (–, SiH<sub>2</sub>), J<sub>Si-H</sub> = 192Hz.

<sup>3</sup> <sup>1</sup>H-RMN: δ 7.44 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.14 (m, 3H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.46 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>), 0.18 (t, 3H, Me); <sup>13</sup>C-RMN: δ 135.8, 130.4, 128.9 (+, *o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.1 (–, *ipso*-C), –7.0 (+, Me); <sup>29</sup>Si DEPT: δ –35.9 (–, SiH<sub>2</sub>), J<sub>Si-H</sub> = 192Hz.

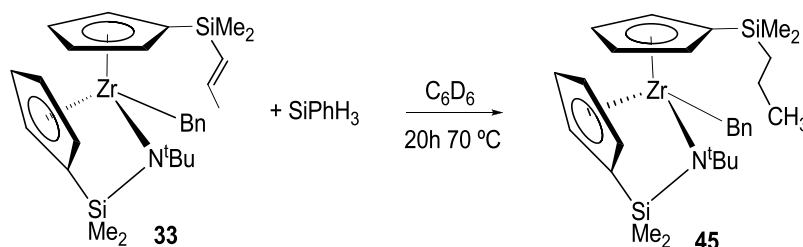
desaparición de los derivados de partida, nuevas señales minoritarias asignadas a  $(\text{SiPhH})_5^1$  y la formación de dos nuevos productos, que se han caracterizado mediante técnicas de RMN como los correspondientes derivados  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3]$  (**44**) y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiPhH}_2)\text{CH}_3]$  (**44-Si**), en una relación 3:1 (Esquema 58).



**Esquema 58.:** Productos obtenidos en la reacción del complejo **32** con  $\text{SiPhH}_3$

La reacción de **32** y  $\text{SiPhH}_3$  se ha realizado también a nivel preparativo a 70 °C. Las disoluciones en tolueno del complejo **32** reaccionan con  $\text{SiPhH}_3$  en una relación estequiométrica 1:1 para dar un aceite de color marrón que se caracteriza mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN, TOCSY 1D,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC y espectrometría de masas ESI (Electrospray Ionization) como una mezcla en relación 3:2 de los correspondientes derivados **44** y **44-Si**.

La reacción análoga del derivado bencilo **33** que posee un grupo 1-propenilo también ha sido estudiada. Una disolución en  $\text{C}_6\text{D}_6$  que contiene una mezcla de **33** y  $\text{SiPhH}_3$  en relación molar 1:1 se ha calentado a 70 °C durante 20 horas. El seguimiento espectroscópico de esta reacción nos permite detectar la desaparición de los productos de partida junto con la aparición de un nuevo juego de señales que se asignan al complejo  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Bn}]$  (**45**) (Esquema 59).

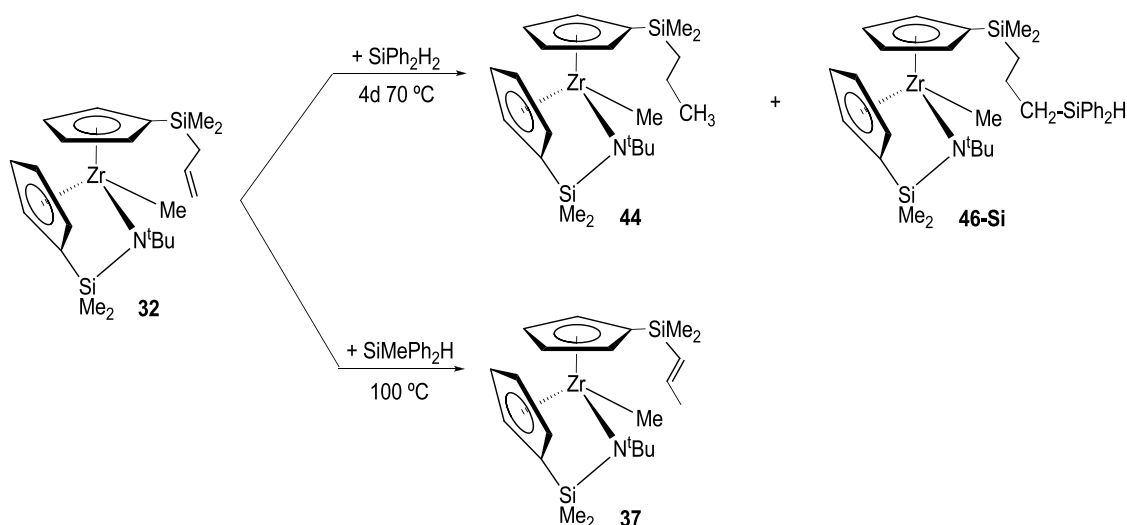


**Esquema 59.:** Productos obtenidos en la reacción del complejo **33** con  $\text{SiPhH}_3$

$^1\text{H}$ -RMN:  $\delta$  7.50 (d, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.06 (m, 3H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.07 (s, 1H, SiH);  $^{13}\text{C}$ -RMN:  $\delta$  136.2, 130.2, 128.6 (+, *o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.1 (-, *ipso*-C);  $^{29}\text{Si}$  DEPT:  $\delta$  -33.5 (+, SiH),  $J_{\text{Si-H}} = 196\text{Hz}$ .

Estos resultados conducen a la conclusión de que la reacción de los derivados **32** o **33** con  $\text{SiPhH}_3$  no permite la hidrosililación selectiva del fragmento alilo o 1-propenilo presente en el anillo de estos derivados, conduciendo, con el complejo **32**, a una mezcla de los correspondientes productos de hidrogenación (**44**) e hidrosililación (**44-Si**), y con el compuesto **33** en el que la hidrosililación ha de ser menos favorable por tratarse de una olefina interna, a la formación selectiva del producto de hidrogenación, **45**.

Con el objetivo de desfavorecer el proceso de hidrogenación del fragmento olefínico que parece tener lugar entre los complejos **32** o **33** y  $\text{SiPhH}_3$ , decidimos estudiar las reacciones del complejo monometilo **32** con silanos secundarios. La reacción de **32** con  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$  en disoluciones de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , permite obtener, después de 4 días a  $70^\circ\text{C}$ , una mezcla de los correspondientes derivados  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3]$  (**44**) y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiPh}_2\text{H})\text{CH}_3]$  (**46-Si**) en una relación 1:2, respectivamente, tal y como se describe en el esquema 60. En esta reacción, la detección en las primeras etapas de  $\text{SiMePh}_2\text{H}$  no es evidente debido a que las señales del mismo se solapan con las del grupo  $\text{-SiPh}_2\text{H}$  correspondiente al derivado **46-Si**.



**Esquema 60.:** Productos obtenidos en la reacción del complejo **32** con  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$  y  $\text{SiMePh}_2\text{H}$

Cuando disoluciones del complejo **32** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  se tratan con  $\text{SiMePh}_2\text{H}$ , a temperatura ambiente o  $70^\circ\text{C}$ , se recuperan los productos de partida inalterados. El aumento de la temperatura a  $100^\circ\text{C}$  conduce a la formación, detectada mediante  $^1\text{H}$ -RMN, del derivado **37**, que es el producto de la isomerización del enlace alilo al grupo *trans*-1-propenilo ya descrita en el capítulo IV (Esquema 60). Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de este proceso muestran también las señales correspondientes a  $\text{SiMePh}_2\text{H}$  sin reaccionar, que nos permiten confirmar que el proceso

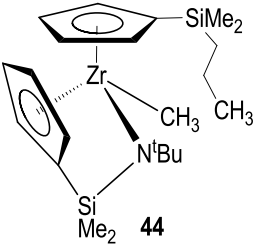
de isomerización tiene lugar sin participación del silano y gracias a las altas temperaturas utilizadas, según el proceso comentado en el capítulo anterior.

#### Caracterización espectroscópica de RMN de los derivados **44-46**

Los complejos **44-46** han sido caracterizados mediante las técnicas de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN y TOCSY 1D, completadas con experimentos bidimensionales de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC. Los datos de cada uno de estos complejos se recogen en las tablas 41-45.

Los derivados **44** y **44-Si**, cuyos datos se describen en las tablas 41 y 42 presentan, en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, un juego de señales comunes, que consiste en un sistema de espín ABCD asignado a los protones de cada uno de los dos anillos ciclopentadienilo, junto con un singlete asignado a los protones del grupo *terc*-butilo. Los grupos metilo presentes en los dos sustituyentes dimetilsililo se observan como cuatro singletes y el fragmento Zr-Me genera otro singlete en la zona de campo alto. Muchas de estas señales aparecen solapadas en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, por lo que su asignación inequívoca en cada uno de los derivados **44** y **44-Si** no ha sido siempre posible.

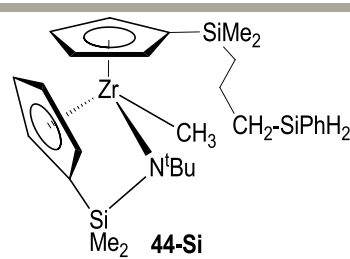
**Tabla 41.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el compuesto **44**

$\text{C}_6\text{D}_6$			
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^{29}\text{Si}$ -RMN
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.57, 6.20, 6.12, 6.12, 5.94, 5.93, 5.84, 5.81 (m, 1H)	124.6, 120.6, 117.6, 116.2, 115.2, 114.6, 114.1, 108.4, 114.4, 110.3 (–, <i>ipso</i> -C)	
$-\text{CH}_2-$	1.25 (m, 2H)	18.5	
$-\text{CH}_2\text{-Si}$	0.60 (m, 2H)	21.1	–6.4
$-\text{CH}_3$	0.95 (t, 3H)	19.2	
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	1.18 (s, 9H)	57.8 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 36.0 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
$\text{SiMe}_2\text{-N}$	0.54, 0.42 (s, 3H)	5.3, 2.9	–25.2
$\text{SiMe}_2$	0.21, 0.19 (s, 3H)	–0.9, –1.3	
$\text{Zr-CH}_3$	0.12 (s, 3H)	19.6	



Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN confirman la falta de simetría observada en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN. El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN muestra 16 señales correspondientes a los carbonos  $=\text{CH}$  de los dos anillos ciclopentadienilo de cada una de los derivados **44** y **44-Si**, junto con dos resonancias asignadas a los carbonos *ipso* de dichos anillos. Para el grupo *terc*-butilo, el solapamiento de las resonancias de **44** y **44-Si** permite observar solo dos señales, una de ellas correspondiente a los carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de este grupo. Además, se observan seis resonancias que se asignan a los carbonos de los ocho grupos metilo no equivalentes de los fragmentos dimetilsililo de ambos complejos.

**Tabla 42.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el complejo **44-Si**

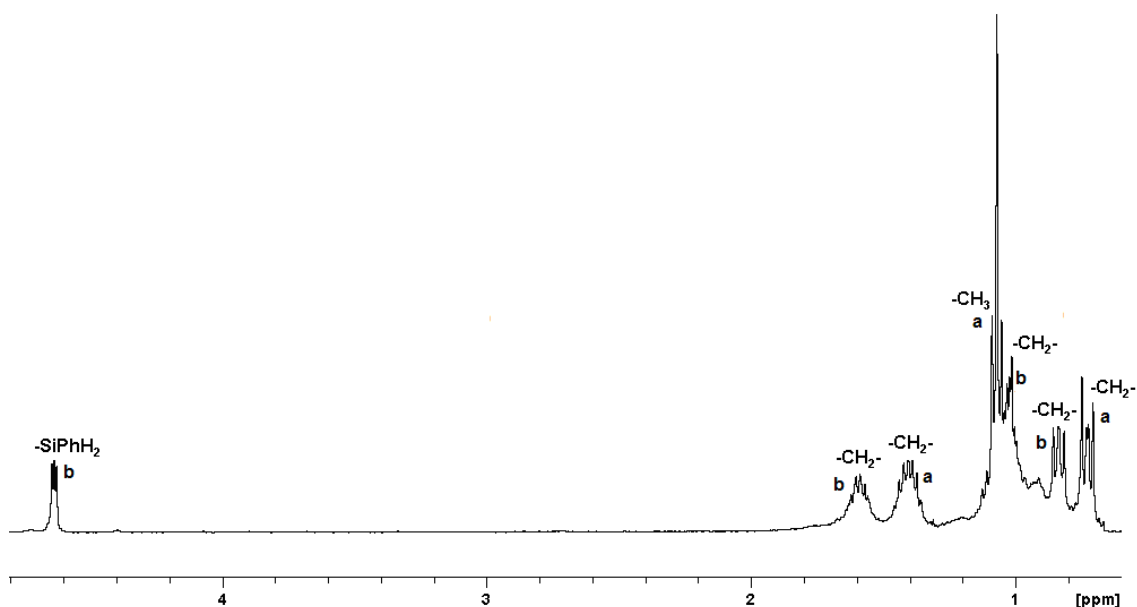
$\text{C}_6\text{D}_6$		
	<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b>
<b>Ph-SiH<sub>2</sub></b>	7.52 (m, 2H, <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7.17 (m, 3H, <i>m</i> -, <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	136.1, 130.5, 129.0 ( <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -) (*) (-, <i>ipso</i> -C)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.57, 6.20, 6.12, 6.12, 5.94, 5.93, 5.84, 5.81 (m, 1H)	124.5, 120.5, 117.5, 116.2, 115.3, 114.7, 113.9, 108.4 114.4, 110.3 (-, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	1.45 (m, 2H)	20.7
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	0.71 (m, 2H)	22.1
<b>-CH<sub>2</sub>-SiPhH<sub>2</sub></b>	0.88 (m, 2H)	15.2
<b>-SiH<sub>2</sub>Ph</b>	4.52 (t, 2H)	-
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.19 (s, 9H)	57.8 (-, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 36.0 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.54, 0.42 (s, 3H)	5.3, 2.9
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.18, 0.14 (s, 3H)	-1.0, -1.5
<b>Zr-CH<sub>3</sub></b>	0.15 (s, 3H)	(*)

(\*) Debido a solapamientos, estas señales no se han podido asignar inequívocamente.

La característica más importante de los espectros de RMN de estos dos complejos **44** y **44-Si** es la desaparición del juego de señales típico asignado al grupo alilo. En vez de éste, se observan

ahora dos nuevos juegos de señales que son las que nos permiten proponer la formación de estos derivados.

El juego de señales correspondientes al complejo **44**, consiste en dos multipletes y un triplete, de integrales relativas 2:2:3. Los multipletes observados a  $\delta$  1.25 y 0.60 se corresponden en los espectros de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las resonancias a  $\delta$  18.5 y 21.1, y quedan inequívocamente asignados, mediante experimentos de APT, TOCSY 1D (Figura 36, a) y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, a los protones de fragmentos  $-\text{CH}_2-$ . El triplete a  $\delta$  0.95 queda asignado, mediante esos mismos experimentos de RMN, al grupo metilo  $-\text{CH}_3$ , asociado a la resonancia a  $\delta$  19.2 en el espectro bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Estas resonancias permiten confirmar la presencia de un sistema  $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , como consecuencia de la hidrogenación del fragmento alilo del complejo **32**.



**Figura 36.:** Espectro TOCSY 1D de la mezcla de los complejos **44** (a) y **44-Si** (b)

Las señales observadas en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC avalan la estructura propuesta para el derivado **44**. El espectro bidimensional muestra dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes. La señal que se encuentra a campo más alto,  $\delta$  -25.2, se correlaciona con aquellas observadas a  $\delta$  0.54 y 0.42 asignadas al grupo dimetilsililo del fragmento  $-\text{SiMe}_2-\text{N}$ . La señal que aparece a campo más bajo,  $\delta$  -6.4, se asocia en el espectro bidimensional, con los protones asignados al grupo  $-\text{SiMe}_2$  del fragmento  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , observados a  $\delta$  0.21 y 0.19. Aunque la diferencia en el desplazamiento químico de esta última resonancia respecto a la observada en el complejo **32** no es significativa, si confirma un entorno diferente del átomo de silicio de la cadena carbonada. No ha sido posible observar en estos experimentos, el átomo de

silicio correspondiente al fragmento  $-\text{SiPhH}_2$ , probablemente debido a la menor proporción del derivado **44-Si** en la mezcla analizada.

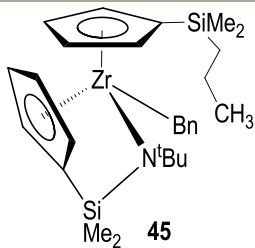
Para el derivado **44-Si**, el nuevo juego de señales consiste en tres multipletes y un triplete, de integrales relativas 2:2:2:2. Los multipletes observados a  $\delta$  1.45, 0.71 y 0.88 que se asocian en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las resonancias a  $\delta$  20.7, 22.1 y 15.2, quedan inequívocamente asignados, mediante experimentos de APT, TOCSY 1D (Figura 36, b) y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, a los protones de fragmentos  $-\text{CH}_2-$ . El triplete observado a  $\delta$  4.52 corresponde a los protones unidos al átomo de silicio del grupo  $-\text{SiPhH}_2$ . Este fragmento genera también dos multipletes a desplazamientos típicos de hidrógenos pertenecientes a grupos aromáticos correspondientes al grupo fenilo a  $\delta$  7.52 y 7.17, asociados a las señales observadas a  $\delta$  136.1, 130.5 y 129.0 en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN y asignadas a los carbonos  $=\text{CH}$  del fragmento fenilo. Este juego de señales confirma la presencia de un sistema  $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiPhH}_2$ , como consecuencia de la hidrosililación del fragmento alilo del complejo **32**.

El derivado **45**, cuyos datos se describen en la tabla 43, presenta una simetría análoga a la observada para el derivado monometilo, **44** y por tanto, los mismos conjuntos de señales.

El grupo bencilo aparece como dos dobletes asignados a los dos protones diastereotópicos del grupo metilénico y tres multipletes correspondientes al grupo fenilo. Estas resonancias aparecen en los desplazamientos químicos habituales observados para el correspondiente derivado **33**.

La desaparición del juego de señales típico asignado al grupo 1-propenilo, y la aparición de un nuevo juego de señales nos permite proponer la formación de este derivado. El juego de señales observado consiste en dos multipletes y un triplete, de integrales relativas 2:2:3. Los multipletes observados a  $\delta$  1.25 y 0.58 se corresponden en los espectros de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las resonancias a  $\delta$  18.5 y 21.1, y quedan inequívocamente asignados, mediante experimentos de APT, TOCSY 1D (Figura 36, a) y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, a los protones de fragmentos  $-\text{CH}_2-$ . El triplete a  $\delta$  0.95 queda asignado, mediante esos mismos experimentos de RMN, al grupo metilo  $-\text{CH}_3$ , asociado a la resonancia a  $\delta$  19.1 en el espectro bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Estas resonancias permiten confirmar la presencia de un sistema  $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , como consecuencia de la hidrogenación del fragmento 1-propenilo del complejo **33**.

Tabla 43.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el compuesto **45**

$C_6D_6$			
	<b><math>^1H</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}C</math>-RMN</b>	<b><math>^{29}Si</math>-RMN</b>
$C_6H_5$	7.29 (dd, 2H, $^3J_{HH} = 8$ , $^3J_{HH} = 7$ , $m$ - $C_6H_5$ ) 7.12 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7$ , $o$ - $C_6H_5$ ) 6.93 (t, 1H, $^3J_{HH} = 8$ , $p$ - $C_6H_5$ )	129.0 ( $m$ -) 127.2 ( $o$ -) 121.5 ( $p$ -) 156.0 ( $-$ , $ipso$ -C)	
$C_5H_4$	6.30, 6.14, 6.04, 6.03, 5.87, 5.82, 5.77, 5.76 (m, 1H)	125.7, 121.5, 118.5, 116.6, 116.1, 116.1, 114.9, 109.6 114.3, 111.3 ( $-$ , $ipso$ -C)	
$-CH_2-$	1.25 (m, 2H)	18.5	
$-CH_2-Si$	0.58 (m, 2H)	21.1	-5.8
$-CH_3$	0.95 (t, 3H)	19.1	
$NC(CH_3)_3$	1.27 (s, 9H)	58.6 ( $-$ , $C(CH_3)_3$ ) 36.1 ( $+$ , $C(CH_3)_3$ )	
$SiMe_2-N$	0.44, 0.38 (s, 3H)	4.9, 2.9	-25.3
$SiMe_2$	0.20, 0.19 (s, 3H)	-0.9, -1.2	
$Zr-CH_2$	2.51, 1.99 (d, 1H, $^2J_{HH} = 10$ )	49.2	

Al igual que antes, las señales observadas en el espectro de  $^1H$ - $^{29}Si$  HMBC confirman el diferente entorno del átomo de silicio de la cadena carbonada si se comparan con las observadas para el derivado **33**. El espectro muestra una resonancia a campo más alto a  $\delta$  -25.3 que se correlaciona con las señales observadas a  $\delta$  0.44 y 0.38 que se asignan al grupo dimetilsililo del fragmento  $-SiMe_2-N$ , y la señal que aparece a campo más bajo a  $\delta$  -5.8 se asocia en el espectro bidimensional, con los protones asignados al grupo  $-SiMe_2$  del fragmento  $-CH_2CH_2-$ , observados a  $\delta$  0.20 y 0.19.

Si se realiza un estudio comparativo entre los derivados con la cadena hidrogenada **44** y **45** y el complejo con el fragmento alilo, **32** y 1-propenilo, **33** (Tabla 44), se observa que las resonancias correspondientes a los grupos metilo unidos al átomo de silicio del grupo  $-SiMe_2-$  tanto en  $^1H$ - y  $^{13}C$ -RMN como en  $^{29}Si$ -RMN aparecen en general, a campo más alto en los complejos **44** y **45**.

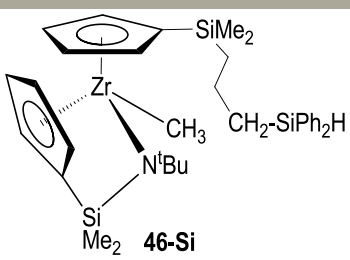
**Tabla 44.:** Datos comparativos de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{29}\text{Si}$ -RMN del grupo  $-\text{SiMe}_2-$  en los compuestos con la cadena hidrogenada **44** y **45** y los con el fragmento alilo, **32** y 1-propenilo, **33**

$\text{C}_6\text{D}_6$	$-\text{SiMe}_2-$			
	$\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		$\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
Comp.	44 (Me)	45 (Bn)	32 (Me)	33 (Bn)
$^1\text{H}$ -RMN	0.21 0.19	0.20 0.19	0.22 0.18	0.28 0.26
$^{13}\text{C}$ -RMN	-0.9 -1.3	-0.9 -1.2	-1.5 -1.9	-0.1 -0.3
$^{29}\text{Si}$ -RMN	-6.4	-5.8	-7.6	-7.8

El derivado **46-Si**, obtenido de la reacción de **32** y  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$  ha sido caracterizado parcialmente mediante  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN (Tabla 45). El juego de señales de esta nueva especie confirma la simetría esperada.

El fragmento  $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiPh}_2\text{H}$  consiste en tres multipletes y un triplete, de integrales relativas 2:2:2:1. Los multipletes observados a  $\delta$  1.55, 0.75 y 0.90 que se asocian en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las resonancias a  $\delta$  20.2, 22.4 y 17.3, quedan inequívocamente asignados, mediante experimentos de APT, y TOCSY 1D (Figura 36, b), a los protones de fragmentos  $-\text{CH}_2$ . El triplete observado a  $\delta$  5.13 corresponde al protón unido al átomo de silicio del fragmento  $-\text{SiPh}_2\text{H}$ . Este fragmento genera también dos multipletes a  $\delta$  7.57 y 7.19 correspondientes a los dos grupos fenilo, asociados a tres señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN observadas a  $\delta$  136.2, 130.5 y 129.0 para los carbonos  $=\text{CH}$ . No se dispone de los datos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN para este derivado.

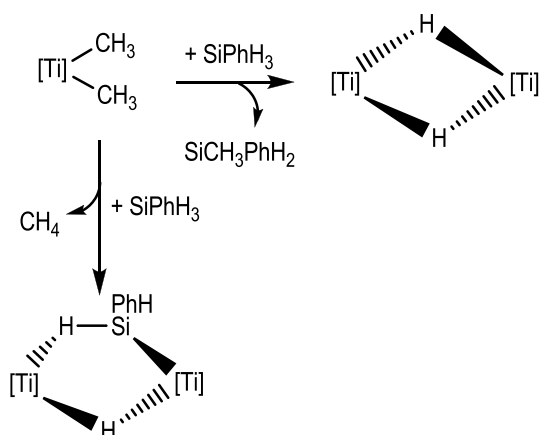
Tabla 45.: Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el complejo **46-Si**

$C_6D_6$		
	<b><math>^1H</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}C</math>-RMN</b>
$Ph_2SiH$	7.57 (m, 4H, <i>o</i> - $C_6H_5$ ) 7.19 (m, 6H, <i>m</i> -, <i>p</i> - $C_6H_5$ )	136.2, 130.5, 129.0 ( <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -) (*) (-, <i>ipso</i> -C)
$C_5H_4$	6.56, 6.20, 6.12, 6.12, 5.93, 5.92, 5.83, 5.80 (m, 1H)	124.5, 120.5, 117.5, 116.2, 115.3, 114.7, 113.9, 108.4 (*) (-, <i>ipso</i> -C)
$-CH_2-$	1.55 (m, 2H)	20.2
$-CH_2-$	0.75 (m, 2H)	22.4
$-CH_2-SiPh_2H$	0.90 (m, 2H)	17.3
$-SiHPh_2$	5.13 (t, 1H)	-
$NC(CH_3)_3$	1.19 (s, 9H)	57.8 (-, $C(CH_3)_3$ ) 36.1 (+, $C(CH_3)_3$ )
$SiMe_2-N$	0.54, 0.42 (s, 3H)	5.3, 3.0
$SiMe_2$	0.16, 0.11 (s, 3H)	-1.0, -1.4
$Zr-CH_3$	0.13 (s, 3H)	(*)

(\*) Debido a solapamientos, estas señales no se han podido asignar inequívocamente.

### Comparación de los resultados obtenidos con los complejos alquilo de Ti y Zr

Los resultados obtenidos de la reacción entre **31** y  $SiPh_3H$  corroboran los resultados descritos hasta la fecha. Los intermedios de reacción por los que se piensa que transcurren los procesos de hidrosililación implican la formación de especies hidruro o sililo de Ti(III) dinucleares a través de un primer paso en el que el complejo alquilo reacciona con el silano según el esquema 61.



**Esquema 61.:** Formación de especies hidruro o sililo de titanio en la reacción con  $SiPhH_3$

La observación de señales anchas en el espectro de  $^1H$ -RMN y la detección de  $CH_4$  y silanos procedentes de la deshidrogenación, avalan esta propuesta. Es razonable pensar que el primer equivalente de  $SiPh_{x+1}H_{3-x}$  ( $x = 0, 1$ ) se utiliza en la formación de la especie activa que no se logra aislar ni caracterizar, y que el proceso de hidrosililación del fragmento alilo presente en **31** no se lleva a término debido a que la estequiometría utilizada ha sido de 1:1 del derivado de titanio frente al hidrosilano correspondiente. Las reacciones modificando la estequiometría de los reactivos están en progreso.

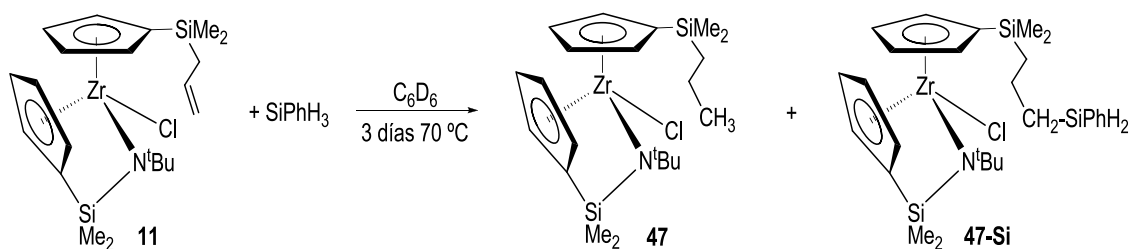
Más sorprendente resulta la obtención de los productos finales **44**, **44-Si** y **45** en el caso de los complejos de circonio **32** y **33**, respectivamente. En este caso se produce la hidrogenación e hidrosililación de la olefina para obtener derivados finales que mantienen su sustituyente alquílico, metilo (**44**, **44-Si**) o bencilo (**45**).

Una posible explicación al transcurso del proceso es la formación de trazas de un derivado hidruro o sililo de circonio, no detectable por su baja concentración, y que pudiese actuar como catalizador del proceso de hidrosililación e hidrogenación intermolecular de los fragmentos alilo y 1-propenilo presentes en el resto de las moléculas del complejo **32** o **33** inalterados. Esta propuesta queda avalada por la detección de  $SiMePhH_2$  como señal minoritaria en los primeros momentos de la reacción.

Con el objetivo de comprobar la participación de la unidad M-R en el proceso decidimos estudiar mediante RMN la reacción del derivado monocloro **11** en presencia de  $SiPhH_3$ .

Cuando una disolución de **11** y  $SiPhH_3$  (relación estequiométrica 1:1) en  $C_6D_6$  se calienta a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 días, es posible detectar la desaparición de las resonancias debidas al derivado **11** y la formación de dos nuevos conjuntos de señales, en proporción aproximada 1:1 y asignados, mediante estudios de  $^1H$ - y  $^{13}C$ -RMN, a los derivados  $[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^tBu)(\eta^5-$

$\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Cl}]$  (**47**) y  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiPhH}_2)\text{Cl}]$  (**47-Si**) (Esquema 62).

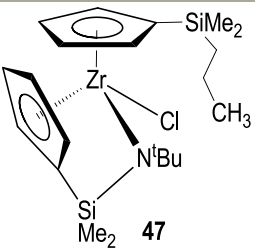


**Esquema 62.:** Productos obtenidos en la reacción del derivado **11** con  $\text{SiPhH}_3$

### Caracterización estructural de los complejos **47** y **47-Si**

Los compuestos **47** y **47-Si**, cuyos datos espectroscópicos se recogen en las tablas 46 y 47 presentan, en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, un juego de señales comunes, que consiste en un sistema de espín ABCD asignado a los protones de cada uno de los dos anillos ciclopentadienilo, junto con un singlete asignado a los protones del grupo *terc*-butilo. Los grupos metilo presentes en los dos sustituyentes dimetilsililo se observan como cuatro singletes.

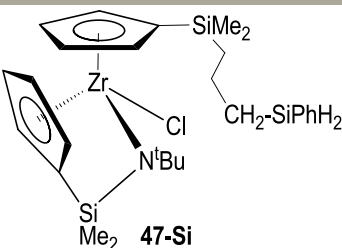
**Tabla 46.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el compuesto **47**

$\text{C}_6\text{D}_6$			
	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN	$^{29}\text{Si}$ -RMN
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.73, 6.70, 6.45, 6.37, 6.14, 6.02, 5.72, 5.55 (m, 1H)	125.4, 124.5, 120.9, 120.1, 118.3, 118.2, 111.1, 109.8 122.2, 114.5 (–, <i>ipso</i> -C)	
$-\text{CH}_2-$	1.30 (m, 2H)	18.5	
$-\text{CH}_2\text{-Si}$	0.67 (m, 2H)	20.7	–6.9
$-\text{CH}_3$	0.96 (t, 3H)	19.2	
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	1.27 (s, 9H)	59.3 (–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 35.4 (+, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
$\text{SiMe}_2\text{-N}$	0.52, 0.34 (s, 3H)	5.7, 2.4	–24.9
$\text{SiMe}_2$	0.30, 0.26 (s, 3H)	–1.0, –1.4	



Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN confirman la falta de simetría observada en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN. El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN muestra 16 señales correspondientes a los carbonos  $=\text{CH}$  de los dos anillos ciclopentadienilo de cada uno de los compuestos **47** y **47-Si**, junto con dos resonancias asignadas a los carbonos *ipso* de dichos anillos. Para el grupo *terc*-butilo, el solapamiento de las resonancias de **47** y **47-Si** permite observar solo dos señales, una de ellas correspondiente a los carbonos de los grupos metilo equivalentes, y otra debida al carbono *ipso* de este grupo. Además, se observan seis resonancias que se asignan a los carbonos de los ocho grupos metilo no equivalentes de los fragmentos dimetilsililo.

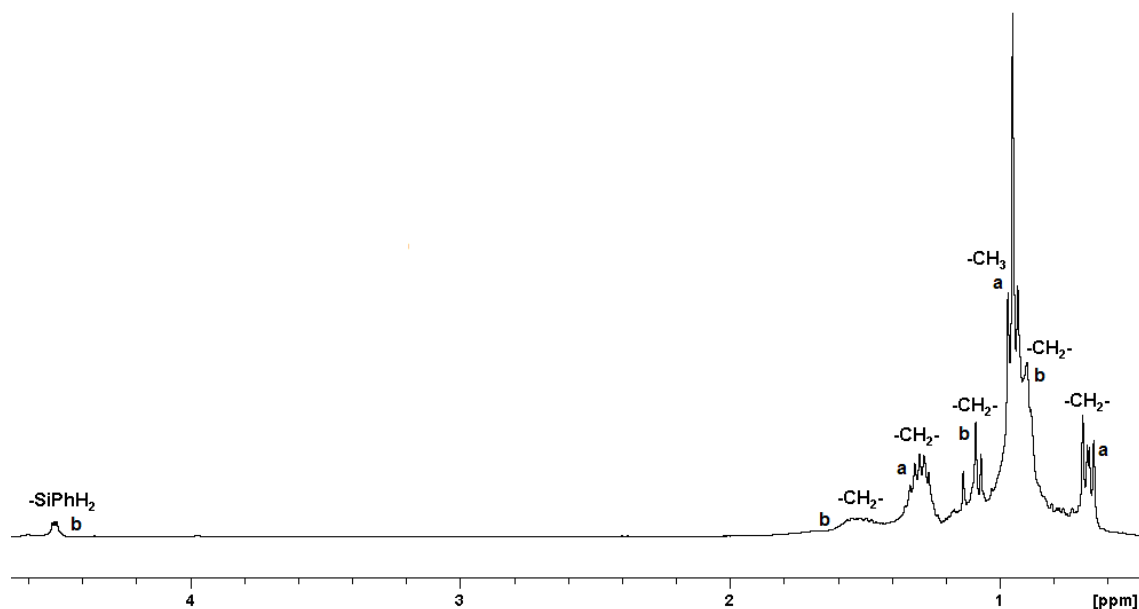
**Tabla 47.:** Datos de RMN ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) para el complejo **47-Si**

$\text{C}_6\text{D}_6$		
	<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b>
<b>Ph-SiH<sub>2</sub></b>	7.50 (m, 2H, <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7.17 (m, 3H, <i>m</i> -, <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	136.2, 130.5, 129.0 ( <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -) (*) (-, <i>ipso</i> -C)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></b>	6.73, 6.70, 6.45, 6.37, 6.14, 6.02, 5.72, 5.55 (m, 1H)	125.3, 124.4, 120.8, 120.0, 118.3, 118.2, 111.1, 109.7 122.1, 114.5 (-, <i>ipso</i> -C)
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	1.48 (m, 2H)	20.7
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	0.78 (m, 2H)	21.6
<b>-CH<sub>2</sub>-SiPhH<sub>2</sub></b>	0.89 (m, 2H)	15.2
<b>-SiH<sub>2</sub>Ph</b>	4.51 (t, 2H)	-
<b>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1.19 (s, 9H)	59.3 (-, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 35.4 (+, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>SiMe<sub>2</sub>-N</b>	0.52, 0.34 (s, 3H)	5.7, 2.4
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.30, 0.26 (s, 3H)	-1.1, -1.5

(\*) Estas señales no se han podido asignar inequívocamente.

De nuevo, la característica más importante de los espectros del complejo **47** es la desaparición de las resonancias debidas al grupo alilo y la detección de otras nuevas señales asignadas a una cadena Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Esta cadena genera dos multipletes a  $\delta$  1.30 y 0.67 que se asocian en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las resonancias a  $\delta$  18.5 y 20.7 y quedan

inequívocamente asignadas, mediante experimentos de APT, TOCSY 1D (Figura 37, a) y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC a los protones de los fragmentos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{SiMe}_2\text{CH}_2-$ , respectivamente. Se encuentra también un triplete a  $\delta$  0.96 asignado al grupo metilo  $-\text{CH}_3$ , y asociado a la resonancia a  $\delta$  19.2 en el espectro bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .



**Figura 37.:** Espectro TOCSY 1D de la mezcla de los compuestos **47** (a) y **47-Si** (b)

Para el derivado **47-Si**, el nuevo juego de señales del sistema  $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiPhH}_2$  consiste en tres multipletes y un triplete, de integrales relativas 2:2:2:2. Los multipletes observados a  $\delta$  1.48, 0.78 y 0.89 que se asocian en el espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC con las resonancias a  $\delta$  20.7, 21.6 y 15.2, quedan inequívocamente asignados, mediante experimentos de APT, TOCSY 1D (Figura 37, b) y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC, a los protones de fragmentos  $-\text{CH}_2-$ . El triplete observado a  $\delta$  4.51 corresponde a los protones unidos al átomo de silicio del grupo  $-\text{SiPhH}_2$ . Este fragmento genera también dos multipletes a desplazamientos típicos de hidrógenos pertenecientes a grupos aromáticos correspondientes al grupo fenilo a  $\delta$  7.50 y 7.17, asociados a las señales observadas a  $\delta$  136.2, 130.5 y 129.0 en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN y asignadas a los carbonos secundarios del fragmento fenilo.

El espectro  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC muestra para el complejo **47** dos resonancias para los dos átomos de silicio no equivalentes. La señal que se encuentra a campo más alto,  $\delta$  -24.9, se correlaciona con aquellas observadas a  $\delta$  0.52 y 0.34 asignadas al grupo dimetilsililo del fragmento  $-\text{SiMe}_2\text{-N}$  y la señal que aparece a campo más bajo,  $\delta$  -6.9, se asocia, en el espectro bidimensional, con los

protones asignados al grupo  $-\text{SiMe}_2$  del fragmento  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , observados a  $\delta$  0.30 y 0.26. Esta última señal es la que confirma el entorno diferente del átomo de silicio de la cadena hidrogenada, que en el derivado **11** con la cadena alílica se observa a campo más bajo a  $\delta$  -7.6. No ha sido posible observar en estos experimentos el átomo de silicio correspondiente al fragmento  $-\text{SiPhH}_2$ , del derivado **47-Si**, probablemente debido al solapamiento de las señales.

Los resultados resumidos en este apartado referidos a las reacciones de los derivados monoalquilo **32** o **33** y monoclora, **11** nos llevan a proponer que la posición M-X presente no participa en los procesos de hidrosililación e hidrogenación. Este hecho no deja de tener ciertas similitudes con los resultados, descritos en el capítulo IV, obtenidos durante el tratamiento térmico de los derivados **32** y **33**, y que generan la isomerización del fragmento alilo sin participación de la posición M-alquilo. Aunque es necesario completar la determinación estructural de los nuevos derivados formados **44-47**, la analogía de los resultados sugieren, de nuevo, la posibilidad de que el ligando amido, siempre considerado como ligando espectador, participe activamente en estos procesos.

## V.4. Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados descritos a lo largo de este capítulo, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1. Los complejos hidruro **19** y **20** han demostrado ser activos en la isomerización de olefinas terminales con conversiones cercanas al 70%, formando las correspondientes olefinas internas que se obtienen como una mezcla en diferentes proporciones, de los correspondientes isómeros *cis* y *trans*.
2. La selectividad hacia el isómero *trans* es mayor con el catalizador **19**, y aumenta con el aumento de la concentración  $[\text{Cat}]/[\text{S}]$ , la temperatura y el tiempo de reacción.
3. La utilización de trimetil-1-propenilsilano y 4,4-dimetil-2-penteno en el proceso permite confirmar la conversión *cis* a *trans* que tiene lugar con los catalizadores utilizados. Solo en el caso de la utilización de 4,4-dimetil-2-penteno se observa la formación minoritaria de la correspondiente olefina terminal, 3-*terc*-butil-1-propeno.
4. El derivado zirconaciclo **21** es capaz de isomerizar aliltrimetilsilano a trimetil-1-propenilsilano, lo que confirma la formación del hidruro de circonio **22** como especie

- activa de la isomerización, aunque su presencia no se haya podido detectar durante el proceso.
5. El derivado hidruro **19** y los complejos alquilo **27** y **28** han demostrado ser activos en la deshidropolimerización del fenilsilano, con actividades que en general son del mismo orden que las descritas para otros catalizadores metalloceno con sustituyentes alquilo y/o hidruro.
  6. Con el complejo **27** y a temperatura ambiente, se obtienen cadenas de polisilano con distribuciones de peso molecular que confirman la presencia de cadenas lineales que son de mayor tamaño que las obtenidas con los derivados metalloceno  $\text{MCp}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ ) y del orden de aquellas que se obtienen en similares condiciones con  $\text{ZrCpCp}^*\text{Cl}_2/\text{Li}^n\text{Bu}$ . Cuando se aumenta la temperatura a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , se produce un aumento del porcentaje de las fracciones cíclicas, y el aumento del tiempo de reacción de 10 a 24 horas genera una drástica disminución de los pesos moleculares promedios, debido a la degradación de las cadenas a temperaturas y tiempos de reacción altos.
  7. El catalizador de titanio, **27**, produce, a temperatura ambiente, polisilanos en los que la relación entre las fracciones lineales/cíclicas, L/C, es menor que la obtenida con cualquiera de los derivados de circonio, **19** o **28**. El aumento de la temperatura conduce, para los tres catalizadores, a un descenso de la relación L/C obtenida, relacionada con la degradación de las cadenas lineales para generar oligómeros cíclicos.
  8. Comparando el complejo alquilo de circonio, **28** y el hidruro de circonio, **19** se observa que, tal y como era de esperar, el enlace circonio-hidruro es más reactivo que el enlace circonio-alquilo, y el proceso de deshidropolimerización tiene lugar a velocidades de reacción más altas con este último. Este catalizador proporciona también los mejores resultados en cuanto al crecimiento de las cadenas lineales, con tamaños poliméricos superiores a los descritos hasta la fecha.
  9. El derivado hidruro **19** y los complejos alquilo de titanio, **27** y circonio, **28** son activos en la hidrosililación intermolecular de olefinas, formando selectivamente los productos de la adición anti-Markovnikov.
  10. En estas reacciones catalíticas, la hidrosililación compite con la hidrogenación de las olefinas. Esta competencia depende del catalizador, de la olefina y de las condiciones empleadas.
  11. En general, el complejo de titanio **27** presenta una actividad similar a la del derivado hidruro de circonio **19**, y ambos son más activos que el correspondiente derivado de circonio, **28**.

12. Los catalizadores ensayados, en los que el átomo metálico presenta entornos más cerrados que los catalizadores metalloceno tipo Ziegler-Natta presentan en general actividades mayores que éstos y en el caso del derivado de circonio **28**, del mismo orden. Sin embargo, frente a los resultados obtenidos con otros derivados metalloceno, la hidrosililación no compite con procesos de deshidrogenación del silano, debido, probablemente, a la mayor congestión estérica en torno al metal que dificulta este último proceso.
13. En las reacciones de hidrosililación intramolecular de los complejos alquilo **32** y **33** y del derivado cloro **11** con SiPhH<sub>3</sub> se observa la formación de mezclas de productos provenientes de la hidrogenación e hidrosililación del fragmento alilo y/o 1-propenilo, al igual que ocurre en los casos anteriores cuando se utilizan olefinas externas.

## V.5. Parte Experimental

### Condiciones de trabajo

Los ensayos de isomerización e hidrosililación de olefinas se han realizado en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y utilizando tubos de RMN valvulados tipo Young. El benceno-*d*<sub>6</sub> y el SiPhH<sub>3</sub> han sido desgasificados y almacenados sobre tamiz molecular previamente activado. Las olefinas empleadas se han utilizado tal y como se han recibido de Aldrich, sin previa purificación.

Todas las pruebas de polimerización se han realizado bajo atmósfera inerte, utilizando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. La manipulación de los catalizadores se ha hecho en la caja seca y los polímeros resultantes han sido manipulados al aire. El tolueno ha sido purificado mediante un sistema MB-SPS y tanto el tolueno como el SiPhH<sub>3</sub> empleado han sido previamente almacenados sobre tamiz molecular.

### Descripción de los ensayos de isomerización

Las pruebas se han llevado a cabo en tubos de RMN valvulados tipo Young, introduciendo disoluciones en benceno-*d*<sub>6</sub> del correspondiente alqueno y el complejo organometálico. Para los catalizadores **19** y **20**, se han cargado 2.8 (1%) o 0.85 (25%) mmol de alqueno. En los experimentos con el complejo **21**, se han utilizado  $5.8 \times 10^{-1}$  (1%),  $5.8 \times 10^{-2}$  (10%),  $1.3 \times 10^{-2}$  (30%) y  $8.9 \times 10^{-3}$  (50%) mmol de aliltrimetilsilano. El porcentaje de [Cat]/[S] utilizado se determinó mediante las integrales relativas de las señales correspondiente en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN realizado minutos después de mezclar los reactivos. El seguimiento de la conversión y la

distribución de los productos se realizaron en todos los casos mediante  $^1\text{H}$ -RMN a los tiempos y temperaturas especificados en cada caso.

### Caracterización por RMN de las olefinas **D** y **F**

#### *cis*-4-metil-2-penteno (*cis*-**D**)

$^1\text{H}$ -RMN (plus HSQCGP, 400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.36 (m, 1H,  $=\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 5.20 (m, 1H,  $=\text{CHMe}$ ), 2.55 (m, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ ,  $-\text{CHMe}_2$ ), 1.51 (dd, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ ,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ), 0.91 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}$ -RMN (plus APT, plus HSQCGP, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  139.2 (+,  $=\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 122.2 (+,  $=\text{CHMe}$ ), 27.10 (+,  $-\text{CHMe}_2$ ), 23.8 (+,  $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-$ ), 13.4 (+,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ).

#### *trans*-4-metil-2-penteno (*trans*-**D**)

$^1\text{H}$ -RMN (plus HSQCGP, 400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.72 (m, 1H,  $^{trans}J_{\text{HH}} = 12$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ ,  $=\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 5.34 (dq, 1H,  $^{trans}J_{\text{HH}} = 12$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ ,  $=\text{CHMe}$ ), 2.18 (m, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ ,  $-\text{CHMe}_2$ ), 1.56 (dd, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ ,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ), 0.93 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}$ -RMN (plus APT, plus HSQCGP, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  139.7 (+,  $=\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 122.5 (+,  $=\text{CHMe}$ ), 32.2 (+,  $-\text{CHMe}_2$ ), 23.5 (+,  $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-$ ), 18.7 (+,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ).

#### 3-tertbutil-1-propeno (**F**)

$^1\text{H}$ -RMN (plus HSQCGP, 400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.76 (m, 1H,  $=\text{CH}-$ ), 5.00 (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ), 1.86 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.84 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -RMN (plus APT, plus HSQCGP, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  136.9 (+,  $=\text{CH}-$ ), 117.4 (-,  $=\text{CH}_2$ ), 49.3 (-,  $-\text{CH}_2-$ ), 30.0 (-,  $\text{Me}_3\text{C}-$ ), 12.8 (+,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

### Descripción de las pruebas de deshidropolimerización de $\text{SiPhH}_3$

En un Schlenk de 50 ml, previamente secado y purgado con argón, se añade una disolución en tolueno (0.34 o 0.7 ml) de **27** (0.028 mmol). La adición de fenilsilano (2.8 o 5.7 mmol) provoca un inmediato cambio de color de la mezcla de reacción de naranja a verde cuando se utilizan los complejos de titanio como catalizadores. En las primeras dos horas de reacción se observa el desprendimiento de gas a través del borboteador conectado al sistema.

Transcurrido el tiempo deseado, la polimerización se detiene abriendo el Schlenk al aire para desactivar el catalizador y el tolueno se elimina a vacío. El residuo resultante se seca a vacío durante 6-8 horas más y se pesa para el cálculo de los rendimientos.

Las reacciones con los complejos **19** y **28** se llevan a cabo siguiendo el mismo procedimiento.

### Descripción de los ensayos de hidrosililación

Las pruebas se han hecho en benceno-*d*<sub>6</sub>, en tubos de RMN valvulados tipo Young, utilizando un equivalente de los complejos organometálicos frente a 40 ([Cat]/[S] = 2.5%) o 250 (0.4%) equivalentes de olefina y fenilsilano. El porcentaje real de [Cat]/[S] utilizado se determinó mediante las integrales relativas de las señales correspondiente en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN realizado minutos después de mezclar los reactivos. El seguimiento de la conversión y la distribución de los productos se realizaron en todos los casos mediante <sup>1</sup>H-RMN a los tiempos y temperaturas especificados en cada caso.

### Descripción de las preparaciones

#### Reacción de **32** con SiPhH<sub>3</sub>

Sobre una disolución del complejo **32** (0.168 g, 0.36 mmol) en tolueno (5 ml), a temperatura ambiente, se añade un equivalente de SiPhH<sub>3</sub> (0.045 ml, 0.36 mmol). La mezcla de reacción se deja evolucionar durante 20 horas a 70 °C. Pasado este tiempo, se evapora a vacío el disolvente y el residuo aceitoso se lava con hexano (2 x 3 mL) y se seca a vacío. El aceite de color marrón así obtenido se identifica por espectroscopia de RMN y ESI MS como una mezcla de los derivados **44** y **44-Si** en una proporción 3:2, respectivamente (0.16 g, 0.34 mmol, 95% rendimiento).

Espectrometría de masas (ESI MS): *m/z* = 448.75 [M(**44**) – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> ; 554.64 [M(**44-Si**) – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

#### Reacción de **33** con SiPhH<sub>3</sub>

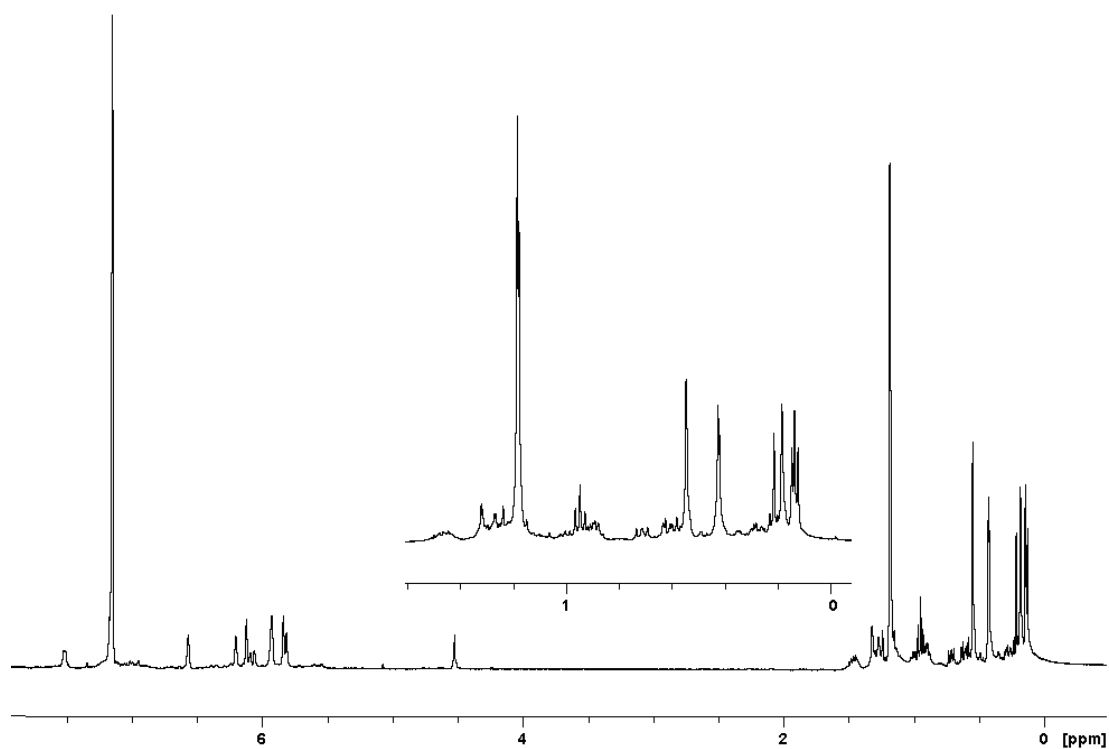
Sobre una disolución del derivado **33** (0.03 g, 0.055 mmol) en benceno-*d*<sub>6</sub> (0.75 mL) preparada en un tubo de RMN valvulado tipo Young se añade, en la caja seca, SiPhH<sub>3</sub> (7 µl, 0.055 mmol). La mezcla se deja evolucionar durante 20 horas a 70 °C, pasado este tiempo se identifican mediante espectroscopia de RMN el derivado **45**.

#### Reacción de **32** con SiPh<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Sobre una disolución del complejo **32** (0.03 g, 0.065 mmol) en benceno-*d*<sub>6</sub> (0.75 mL) preparada en un tubo de RMN valvulado tipo Young se añade, en la caja seca, SiPh<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0.012 ml, 0.065 mmol). La mezcla se deja evolucionar durante 3 días a 70 °C. La mezcla de los compuestos **44** y **46-Si** obtenida en una relación 1:2 se identifica mediante espectroscopia de RMN.

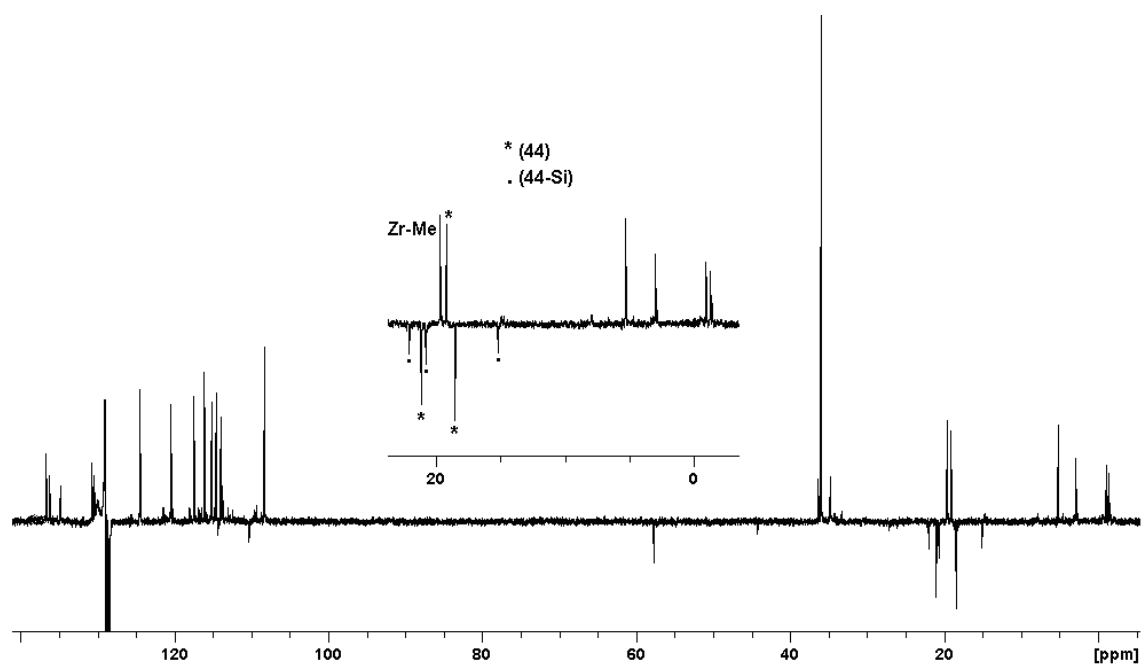
**Reacción de 11 con SiPhH<sub>3</sub>**

Sobre una disolución en benceno-*d*<sub>6</sub> (0.75 mL) del compuesto **11** (0.015 g, 0.03 mmol) preparada en un tubo de RMN valvulado tipo Young se añade, en la caja seca, SiPhH<sub>3</sub> (4 µl, 0.03 mmol). La mezcla se calienta a 70 °C durante 3 días para dar lugar a una disolución naranja en la que se identifica mediante espectroscopia de RMN la mezcla de los derivados **47** y **47-Si** en una proporción 1:1, respectivamente.

**Espectros****Reacción de 32 con SiPhH<sub>3</sub>**<sup>1</sup>H-RMN C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

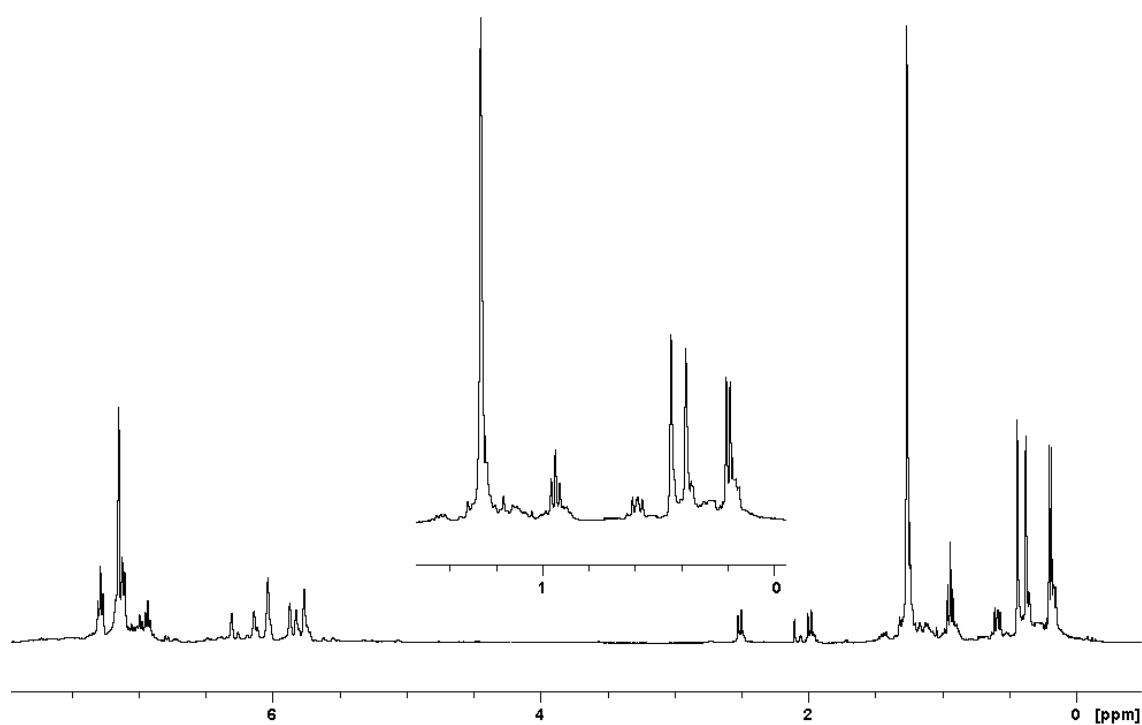


$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)  $\text{C}_6\text{D}_6$

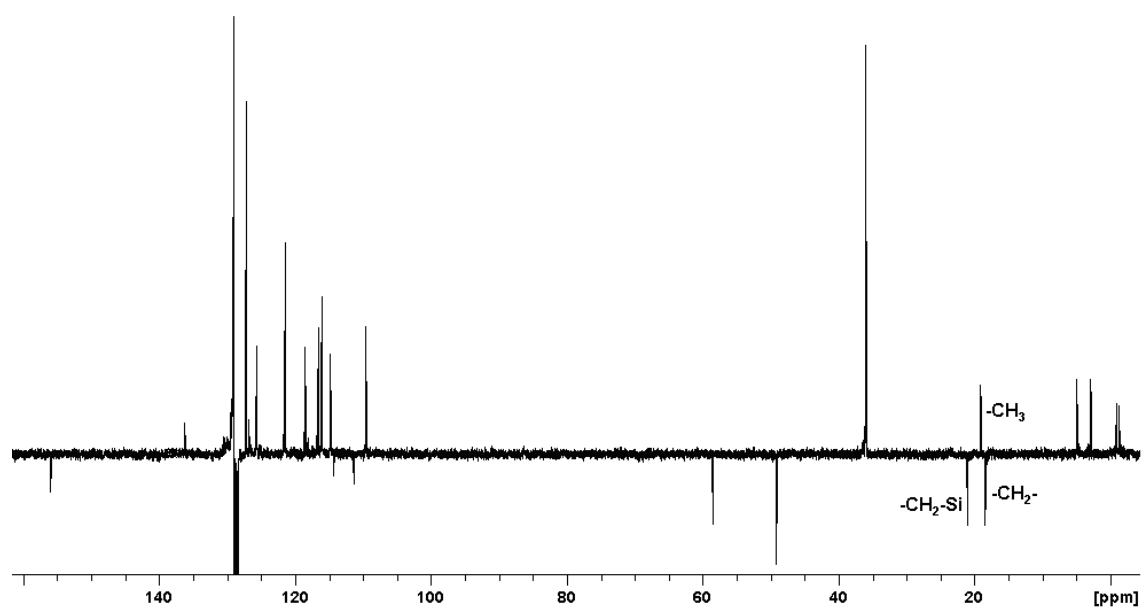


Reacción de **33** con  $\text{SiPhH}_3$

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

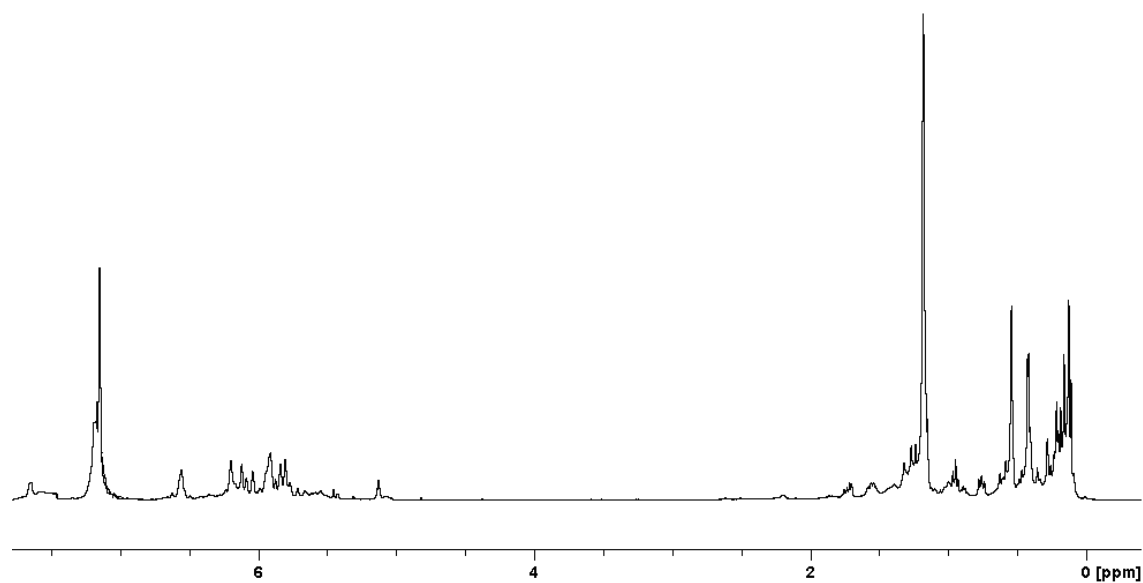


$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)  $\text{C}_6\text{D}_6$

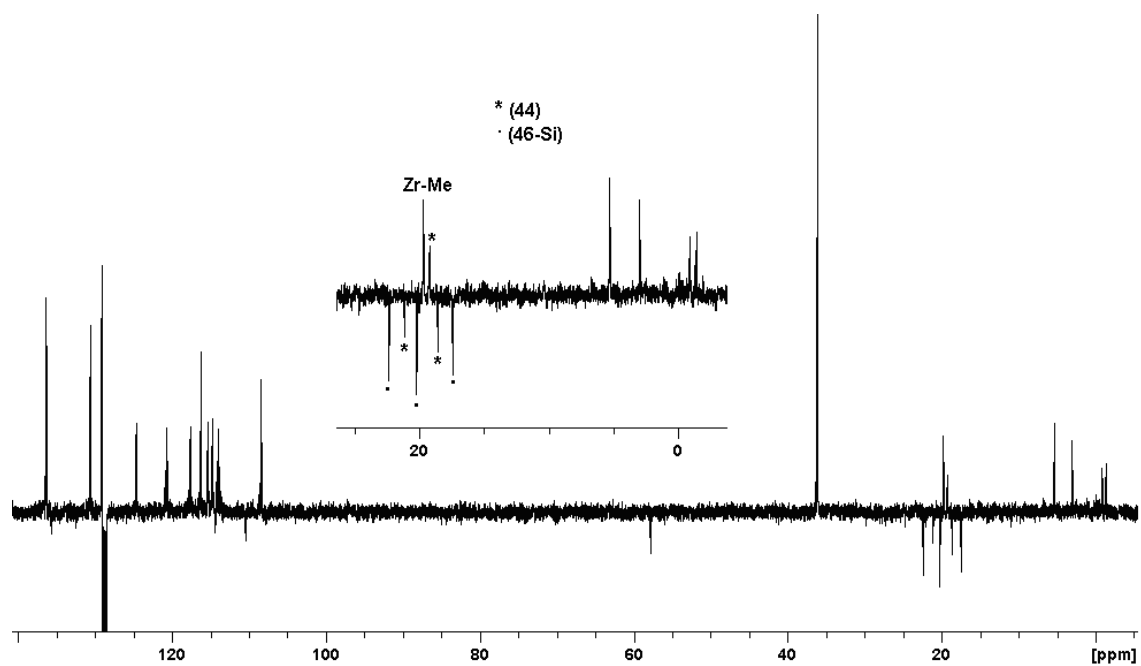


Reacción de **32** con  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$

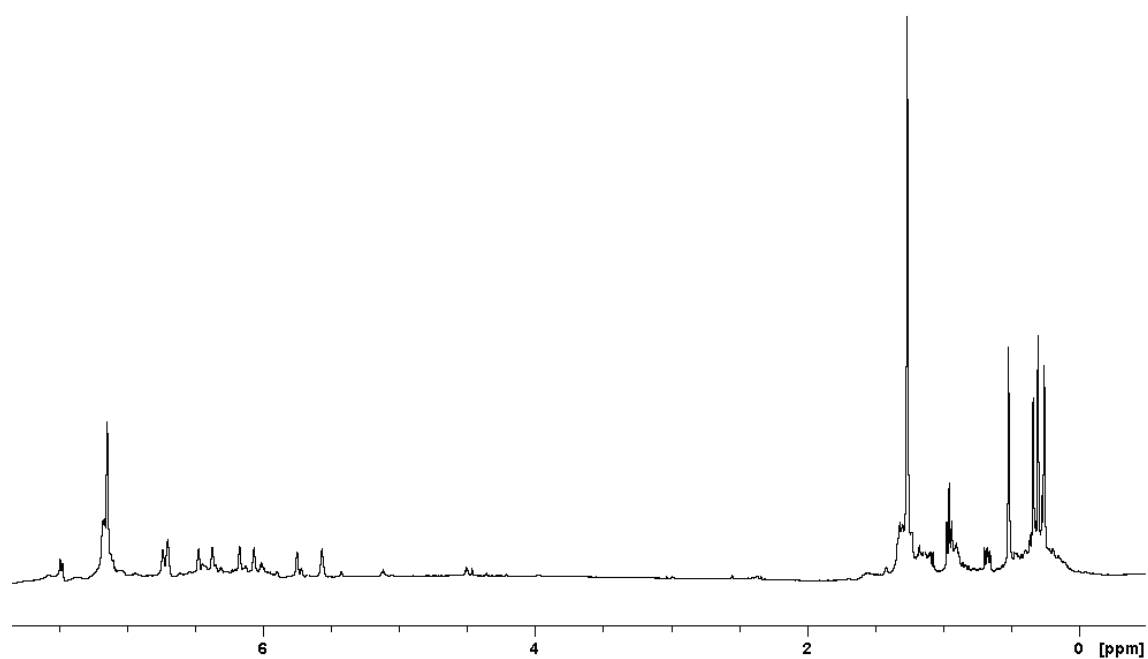


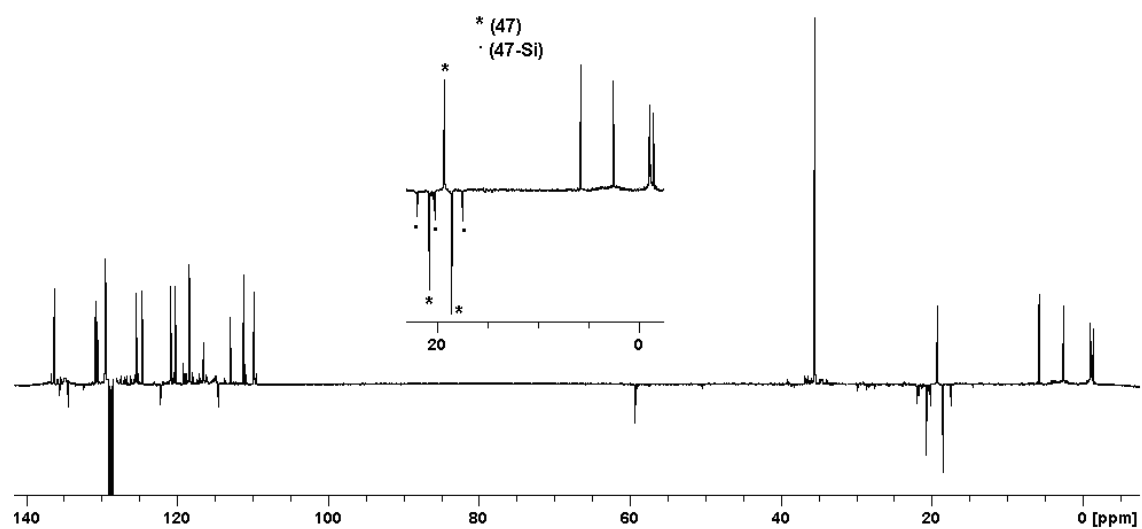
$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)  $\text{C}_6\text{D}_6$



Reacción de **11** con  $\text{SiPhH}_3$

$^1\text{H}$ -RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$



$^{13}\text{C}$ -RMN (APT)  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

## V.6. Bibliografía

- [1] S. Tobisch, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 181; H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143; B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1566; P. J. Chirik, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10308; M. B. Harney, R. J. Keaton, J. C. Fetting, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3420; P. D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11578; Y. H. Zhang, R. J. Keaton, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8746.
- [2] W. A. Herrmann, M. Prinz, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, Vol. 3 p. 1119.
- [3] D. Barillier, M. P. Strobel, L. Morin, D. Paquer, *Tetrahedron* **1983**, 39, 767; D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2757.
- [4] E. A. Hill, D. C. Link, P. Donndelinger, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1177; R. A. Friedel, H. L. Retcofsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1300.
- [5] J. Y. Corey, *Advances in Organomet. Chem.* **2004**, 51.
- [6] V. K. Dioumaev, K. Rahimian, F. Gauvin, J. F. Harrod, *Organometallics* **1999**, 18, 2249.
- [7] T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, 13, 2231.
- [8] J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, 10, 1239.
- [9] J. Y. Corey, L. S. Chang, E. R. Corey, *Organometallics* **1987**, 6, 1596.
- [10] L. S. Chang, J. Y. Corey, *Organometallics* **1989**, 8, 1885.
- [11] K. A. Brown-Wensley, *Organometallics* **1987**, 6, 1590.
- [12] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 22.
- [13] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 133.
- [14] R. M. Shaltout, J. Y. Corey, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4309.
- [15] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, *Organometallics* **1999**, 18, 2223; B. J. Grimmond, N. P. Rath, J. Y. Corey, *Organometallics* **2000**, 19, 2975.
- [16] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, *Organometallics* **2000**, 19, 3776.
- [17] C. Aitken, J. F. Harrod, U. S. Gill, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1804; F. Gauvin, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1638.
- [18] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1994**, 13, 1548.
- [19] Y. Mu, C. Aitken, B. Cote, J. F. Harrod, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 264; C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1677.
- [20] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4059; J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2980.
- [21] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7047.
- [22] H. G. Woo, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5698.
- [23] H. G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8043; H. G. Woo, T. D. Tilley, R. M. Laine, J. F. Harrod, *In Inorg. and Organomet. Oligomers and Polymers* **1991**, Kluwer Publishers, p. 3; A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Organometallics* **2001**, 20, 4457.
- [24] H. G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3757.
- [25] J. P. Banovetz, K. M. Stein, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1991**, 10, 3430; Y. Obora, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 1.
- [26] C. Aitken, J.-P. Barry, F. Gauvin, J. F. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, *Organometallics* **1989**, 8, 1732.
- [27] E. Hengge, H. Marketz, *Monatshefte fur Chemie* **1970**, 101, 528.

- [28] J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 533, 61.
- [29] J. F. Harrod, S. S. Yun, *Organometallics* **1987**, 6, 1381.
- [30] J. Y. Corey, X.-H. Zhu, *Organometallics* **1992**, 11, 672.
- [31] Y. Ura, G. Gao, F. Bao, M. Ogasawara, T. Takahashi, *Organometallics* **2004**, 23, 4804.
- [32] M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1992**, 11, 1095.
- [33] L. Bareille, S. Becht, J. L. Cui, P. Le Gendre, C. Moise, *Organometallics* **2005**, 24, 5802.
- [34] T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwich, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8564.
- [35] M. Zhang, A. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24, 751; J. Li, J. Peng, Y. Bai, G. Zhang, G. Lai, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 431; S. Schwieger, R. Herzog, C. Wagner, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3548.
- [36] M. Gustafsson, T. Frejd, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 438.
- [37] K. Yamamoto, Y. Kiso, R. Ito, K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, 9; J. F. Harrod, A. J. Chalk, I. Wender, P. Pino, *In Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Wiley: New York **1977**, Vol. 2, p. 673; J. L. Speier, F. G. A. Stone, R. West, *In Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press: New York **1979**, Vol.2, p. 407; I. Ojima, S. Patai, Z. Rappoport, *In Chem. Org. Silicon Cpds*, Wiley: Chichester, U. K. **1989**, Chapter 25, p. 1479.
- [38] J. Y. Corey, X.-H. Zhu, T. C. Bedard, L. D. Lange, *Organometallics* **1991**, 10, 924.
- [39] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, 15, 5577.
- [40] L. Resconi, D. Balboni, G. Prini, *PCT Int. Appl. WO 9936427 A1 19990722* **1999**.
- [41] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 2741.
- [42] P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7157; P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13640.
- [43] I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, C6; I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 359.
- [44] E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3435.

## Condiciones Generales de Trabajo





## Condiciones de trabajo

La síntesis y manipulación de todas las sustancias descritas en estos capítulos se ha hecho bajo atmósfera inerte de argón (Air-Liquide, con un contenido en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O < 3ppm), utilizando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. La caja seca MBraun modelo 150-BG con un contenido en oxígeno y agua inferior a 1ppm se ha utilizado para la manipulación y conservación de los compuestos preparados, así como la síntesis de algunos de ellos (extremadamente sensibles en presencia de oxígeno).

Los disolventes orgánicos empleados se purificaron bien por destilación, sobre agentes desecantes apropiados,<sup>[1]</sup> o bien utilizando un sistema de purificación de disolventes de tipo MB-SPS. Los disolventes deuterados, que se suministraron de la casa comercial, utilizados en la caracterización por espectroscopia de RMN, se emplearon degasificados y almacenados sobre tamiz molecular de 4 Å previamente activado, en ampollas con cierre de teflón tipo Young.

## Técnicas estructurales y de análisis

### Análisis Elemental de C, H y N

Los análisis elementales de C, H y N se han realizado en un microanalizador Perkin-Elmer 240-C. Los datos analíticos de los complejos sintetizados se recogen al final de la descripción de sus correspondientes preparaciones. En algún caso no ha sido posible encontrar los datos analíticos adecuados, por tratarse de productos aceitosos, con elevada solubilidad y por la retención de disolventes, lo que hizo que fuera difícil su manipulación, e impidió mejorar la pureza por recristalización de la muestra.

### Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- y <sup>29</sup>Si-RMN se registraron en un espectrómetro Bruker AV400. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm respecto al tetrametilsilano (TMS), tomando como referencia interna el disolvente deuterado utilizado. Así, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δH 7.15, δC 128.0; CDCl<sub>3</sub>: δH 7.26, δC 77.0. En el espectro de <sup>29</sup>Si-RMN se ha mantenido la referencia interna del espectrómetro.

Además, los espectros monodimensionales APT, TOCSY y NOESY y los bidimensionales COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H), HSQC (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) y HMBC (<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si) ayudaron a la asignación inequívoca de todas las señales.

*APT 1D*, experimento que nos permite distinguir entre los diferentes tipos de carbonos: CH<sub>3</sub>, CH o CH<sub>2</sub> y C *ipso*

*TOCSY 1D*, experimento que nos permite correlacionar todos los protones pertenecientes al mismo sistema de espín

*NOESY 1D*, nos permite observar los protones que se encuentran cercanos en el espacio

*COSY* (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H), experimento que nos permite estudiar la correlación entre los protones

*HSQC* (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C), nos da información sobre la correlación directa protón-carbono

*HMBC* (<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si), nos permite ver la correlación a larga distancia protón-silicio, a dos o tres enlaces

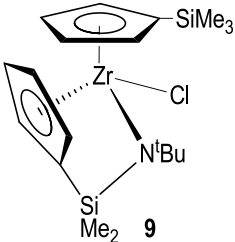
### **Espectroscopia Infrarroja (IR)**

Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Spectrum 2000 en el rango de 4000 a 370 cm<sup>-1</sup>. Las muestras se prepararon en la caja seca como emulsión en Nujol y soportadas en ventanas de CsI. El Nujol da lugar a bandas de absorción que aparecen a 2940-2840 (mf), 1490 (mf) y 1375 (f) cm<sup>-1</sup>.

### **Difracción de Rayos X**

La resolución de la estructura cristalina del complejo **9** (Tabla 48), discutida en el capítulo II, ha sido realizada en la Universidad de Alcalá por la Dra. Marta González Mosquera, utilizando un equipo Enraf-Nonius CAD-4. El compuesto cristalizó por enfriamiento a -30 °C de disoluciones del correspondiente complejo en hexano para obtener cristales de color amarillo. En la siguiente tabla aparecen recogidos los datos cristalográficos de la estructura resuelta.

**Tabla 48.:** Datos cristalográficos del compuesto **9**

	
Fórmula empírica	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> ClNSi <sub>2</sub> Zr
Peso Molecular	457.31
Temperatura	200(2) K
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclínico P-1
Longitud de onda	0.71069 Å
Celdilla unidad	a = 7.3620(13) Å b = 9.2080(10) Å c = 17.5130(14) Å β = 85.044(9)°
Volumen	1150.2(3) Å <sup>3</sup>
Z, Densidad calculada	2, 1.320 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente absorción	0.700 mm <sup>-1</sup>
F(000)	476
Rango de θ	3.16°-27.50°
Rango de h, k, l	-9/9, -11/11, -22/22
Número de reflexiones	9771
Reflexiones independientes	5209 [R(int) = 0.0722]
Método de refin	Mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>
Datos/restricciones/parámetros	5209 / 0 / 217
GOF en F <sup>2</sup>	0.986
R índices [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.1227, wR <sub>2</sub> = 0.2559
Final R índices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0604, wR <sub>2</sub> = 0.1657

### Estudios Teóricos

El estudio teórico descrito en el capítulo III ha sido realizado en la Universidad de Alcalá, en el Departamento de Química Física, por el grupo del Prof. Dr. Obis Castaño, con el objetivo de conocer la estabilidad termodinámica de los intermedios hidruro **22** y **23**, observados experimentalmente en la reacción del complejo **11** con Na[BHET<sub>3</sub>], y de los dos derivados zirconaciclo **21**, obtenido como producto único, y **24**, no observado experimentalmente. Los resultados del estudio experimental que se describen en el capítulo III son acordes a las conclusiones que se deducen de este estudio teórico.

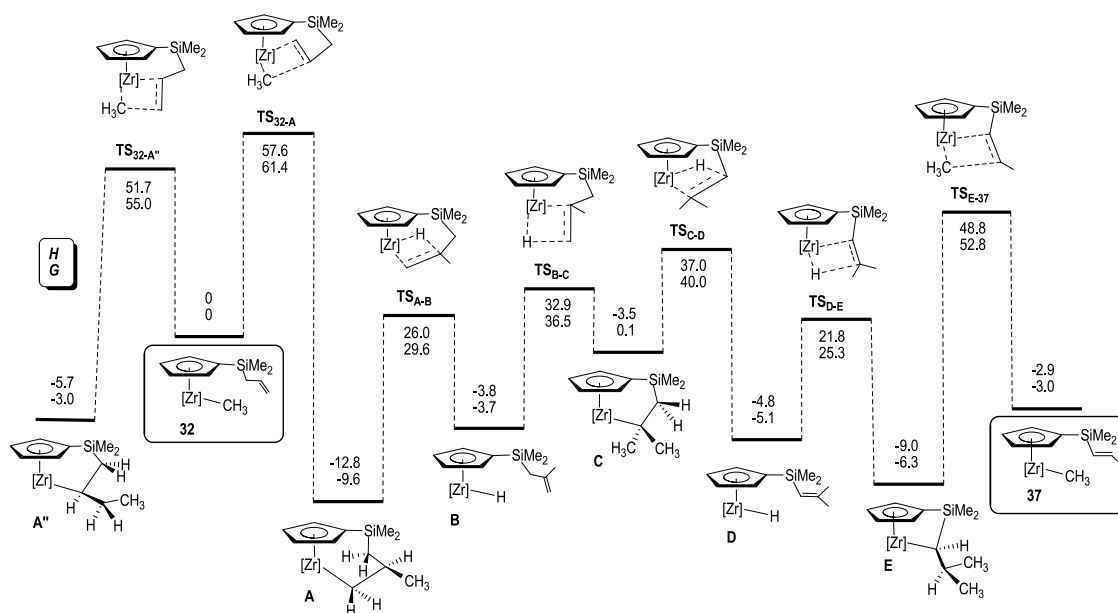
Los cálculos DFT de las estructuras optimizadas han sido realizados con el software Gaussian03<sup>[2]</sup> empleando el funcional **B3LYP**.<sup>[3]</sup> En la tabla siguiente se recogen los datos de las energías absolutas y relativas de los derivados **21-24**.

**Tabla 49.:** Datos de energías absolutas (en unidades atómicas, u.a.) y relativas<sup>a</sup> (en u.a. y kcal/mol) para los derivados **21-24**

Compuestos	Energía Absoluta (u.a.)	Energía Relativa (u.a.)	Energía Relativa (kcal/mol)
<b>21</b>	-812.510944678	0	0
<b>22</b>	-812.486853510	0.024091168	15.12
<b>23</b>	-812.490283008	0.020661670	12.96
<b>24</b>	-812.504641902	0.006302776	3.95

<sup>a</sup> Energías relativas al compuesto más estable **21**.

El estudio teórico descrito en el capítulo IV ha sido realizado en la Universidad del País Vasco, por el Dr. Enrique Gómez-Bengoa, y pretende encontrar evidencias del mecanismo por el que transcurre la reacción de isomerización de los complejos alildimetilsililo **32** y **33** a los correspondientes derivados *trans*-1-propenildimetilsililo, **37** y **38**. A continuación se presentan los intermedios propuestos para el mecanismo de inserción/eliminación de -CH<sub>3</sub> y los datos de las energías absolutas y relativas de los mismos.



**Figura 38.:** Isomerización de **32** a **37**:  $\Delta H$  y  $\Delta G$  en kcal/mol,  $[Zr] = Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)$

Los valores de energía de cada una de las especies representadas en la figura 20 se calculan relativamente a las del complejo **32**, para los que se asignan valores de cero ( $H = 0$  y  $G = 0$ ).

## Productos de partida utilizados

En la tabla 50 se encuentran recogidos los reactivos comerciales empleados, señalando la casa comercial que los ha suministrado.

**Tabla 50.:** Reactivos comerciales utilizados

Reactivo	Casa comercial	Reactivo	Casa comercial
$(C_5H_6)_2$	Aldrich	$NH_2^tBu$	Aldrich
$CMe_3(cis-CH=CHCH_3)$	Aldrich	NaH	Panreac
$CHMe_2(CH_2CH=CH_2)$	Aldrich	Na[BHEt <sub>3</sub> ] 1M en tolueno	Aldrich
$CN(2,6-Me_2C_6H_3)$	Aldrich	$SiPhH_3$	Aldrich
Estireno	Aldrich	$SiPh_2H_2$	Aldrich
1-Hexeno	Aldrich	$SiMePh_2H$	Aldrich
Isopreno	Aldrich	$SiCl_2Me_2$	Aldrich
$I^{13}CH_3$	Aldrich	$SiClMe_2(CH_2CH=CH_2)$	Aldrich
$Li^tBu$ 1.6M en hexano	Aldrich	$SiClMe_3$	Panreac
$LiMe$ 1.5M en $Et_2O$	Aldrich	$SiMe_3(CH_2CH=CH_2)$	Aldrich
$LiNMe_2$	Fluka	$SiMe_3(cis-+trans-CH=CHCH_3)$	Aldrich
$MgBr(cis-+trans-CH=CHCH_3)$	Aldrich	$Ti(NMe_2)_4$	Aldrich
$MgClMe$ 3M en THF	Aldrich	$ZrCl_4$	Panreac
$MgClBn$ 2M en THF	Aldrich		

A continuación se recogen los productos de partida que se han sintetizado (Tabla 51), señalando la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación.

**Tabla 51.:** Productos de partida preparados

Producto	Referencia
$C_5H_5(SiClMe_2)$	[4]
$C_5H_5(SiMe_2NH^iBu)$	[4]
$C_5H_5(SiMe_3)$	[5]
$C_5H_5(SiMe_2CH_2CH=CH_2)$	[6]
$[C_5H_4SiMe_2(cis-+trans-CH=CHCH_3)SiMe_3]$ <b>13</b>	[7]
$[C_5H_4SiMe_2(CH_2CH=CH_2)SiMe_3]$ <b>14</b>	[7]
$Li[C_5H_4(SiMe_3)]$	[5]
$Li[C_5H_4(SiMe_2CH_2CH=CH_2)]$	[6]
$Li^{13}CH_3$	[8]
$Na(C_5H_5)$	[9]
$[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)Cl_2]$ <b>1</b>	[4]
$[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(NMe_2)_2]$ <b>5</b>	[4]
$Zr(NMe_2)_4$	[10]
$[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)Cl_2]$ <b>2</b>	[11]
$[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^iBu)(NMe_2)_2]$ <b>6</b>	[4]

## Bibliografía

- [1] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* **1980**, 2nd Edition, Pergamon Press, Ltd. Oxford.
- [2] M. J. T. Frisch, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A., *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2004**.
- [3] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648; C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, 37, 785.
- [4] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, 15, 1572.
- [5] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 447.
- [6] J. Cano, P. Gómez-Sal, G. Heinz, G. Martínez, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 15; G. Martínez, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*, **2003**.
- [7] G. Chahboun, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*.
- [8] A. Al-Humydi, J. C. Garrison, W. J. Youngs, S. Collins, *Organometallics* **2005**, 24, 193.
- [9] R. B. King, F. G. Stone, W. L. Jolly, G. Austin, W. Covey, D. Rabinovich, H. Steinberg, R. Tsugawa, *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 99.
- [10] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, 14, 5.
- [11] L. F. Braun, T. Dreier, M. Christy, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3976.





## **Summary**

---

**Introduction**

**Results and Discussion**

**General Methods**

**Conclusions**

**References**

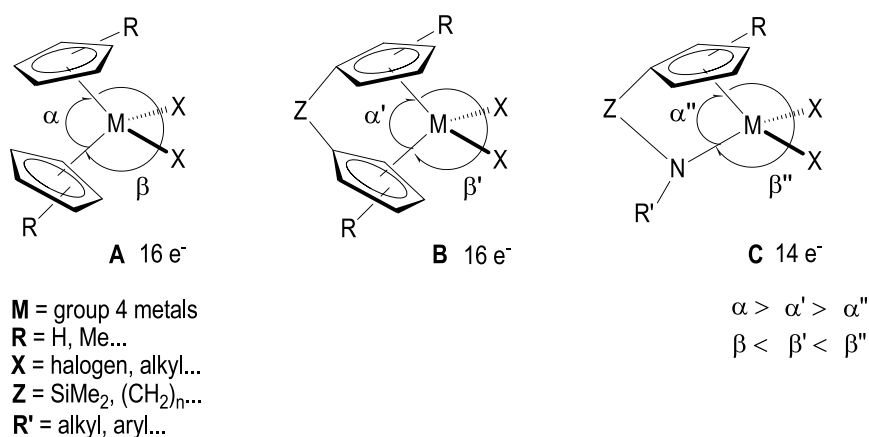


## Introduction

One of the most important industrial applications of organometallic chemistry in recent years has been the use of transition metal compounds of the type  $[M(CpL)X_2]$  ( $M$  = group 4 metals;  $Cp = C_5H_5$ ;  $L = Cp, Cp-SiR_2-, -SiR_2NR'-$ ;  $R, R' = \text{alkyl}$ ;  $X = Cl, \text{alkyl}$ ) as homogeneous pre-catalytic systems for olefin polymerization processes.<sup>[1]</sup>

The catalytic activity of transition metal complexes is defined not only by the nature of the metal center but also by electronic and steric properties of the ligands. For that reason, the search of pre-catalysts with improved properties for olefin polymerization has been focused on the modification of the ligands, in order to provide new electronic and steric properties to the metal compounds.

The first pre-catalytic homogeneous systems derived from group 4 metals used for olefin polymerization were the bis-cyclopentadienyl complexes (metallocene) (Figure 1, A). The later modifications of these cyclopentadienyl rings<sup>[2, 3]</sup> has been shown to have a direct influence on the activity of the resulting catalysts and on the stereochemistry of the polymers obtained.<sup>[4, 5]</sup> One of the most important modifications has been the introduction of alkyl or silyl bridges between the two cyclopentadienyl rings (Figure 1, B), for the synthesis of *ansa*-metallocene complexes.<sup>[3, 6]</sup> This type of arrangement provides, compared to the classic bis-cyclopentadienyl systems, more open and stereochemically defined metal environments, which generate more active and stereoselective catalysts.



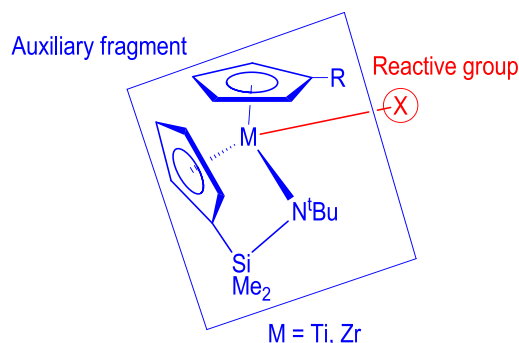
**Figure 1**

*Ansa*-amidosilylcyclopentadienyl complexes (**CGC-X<sub>2</sub>**; Constrained Geometry Complexes) were developed as a modification of the *ansa*-metallocene derivatives by replacing a cyclopentadienyl ring with an alkylamido fragment. This change caused an increase of the metal acidity in the resulting derivative due to the contribution of 3e<sup>-</sup> from the amido group instead of 5e<sup>-</sup> from the cyclopentadienyl ring. Furthermore, this type of amidosilylcyclopentadienyl ligands has a lower steric requirement in the coordination sphere of the metal that produces more open metal environments in the resulting complex (Figure 1, C).<sup>[7]</sup> These changes have allowed to prepare more active and stereoregular catalysts, with greater capacity to accommodate bulky olefins,<sup>[8]</sup> thereby maintaining high molecular weights in the resulting polymers.

All these complexes have been shown to have also important applications in other catalytic processes that take place with the X-H bond activation and formation of new C-X (X = Si, N, O) or X-X bonds (X = Si), which have been less studied in comparison with those mentioned above. Within this group of transformations there are the polymerization of silanes, as well as hydrogenation, epoxidation, hydroamination and/or hydrosilylation of olefins and other unsaturated substrates.

Another important modification of the classical metallocene derivatives has been the development of complexes [M(CpL<sub>2</sub>)X] (M = group 4 metal, L<sub>2</sub> = Cp-SiR<sub>2</sub>NR', Cp-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NR', -(SiR<sub>2</sub>NR')<sub>2</sub>, 2,2'-CH<sub>2</sub>-(6-<sup>t</sup>Bu-4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-1-O)<sub>2</sub>, 2,6[MeC=N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N; R, R' = alkyl; X = Cl, alkyl, amido) that differ from previous ones in that the metal center has a single M-X bond to react in the catalytic transformations. These complexes do not accomplish the characteristics of the classical catalytic Ziegler-Natta type systems because they do not have two adjacent positions for the coordination-insertion reactions through which the olefin polymerization takes place. However, these catalysts have proven to be active in polymerization and has led to a new academic approach on the reaction mechanism of the olefin polymerization process.<sup>[9]</sup>

The overall aim of this thesis was to synthesize titanium and zirconium complexes stabilized by the coordination of a bidentate amidosilylcyclopentadienyl ligand and the additional coordination of a second cyclopentadienyl ring which may have different substituents. This will generate an auxiliary fragment in the metal environment and a unique position to act as a center capable of reactivity. Figure 2 shows a general representation of this type of complexes.



**Figure 2**

Later, we have proceeded to characterize the complexes and to study the catalytic activity of the systems in transformations like isomerization and hydrosilylation of olefins and dehydrocoupling of silanes. The possible regioselectivity and/or stereoselectivity that these systems may induce to these processes have been also studied.

## Results and Discussion

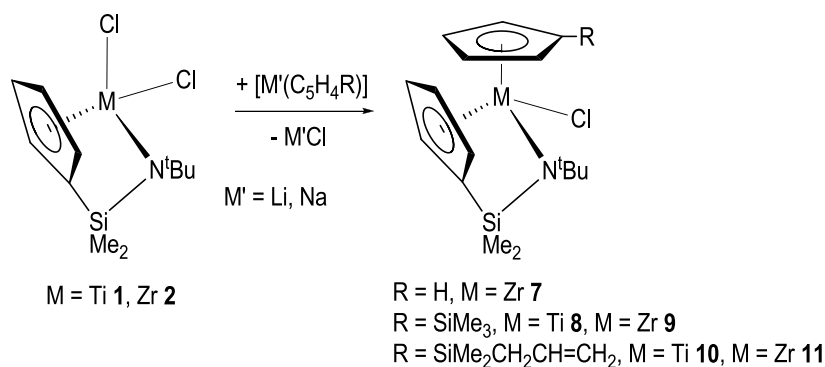
### Synthesis of amidosilylcyclopentadienyl monochloro compounds

For the preparation of the monochloro or monoamido compounds two methods of synthesis have been used.

#### 3) Metathesis reaction with derivatives $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ( $M = \text{Ti, Zr}$ )

Toluene solutions of  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$  ( $M = \text{Ti}$  (**1**),  $\text{Zr}$  (**2**))<sup>[10]</sup> react with  $[M'(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]$  ( $M' = \text{Li}$  or  $\text{Na}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{SiMe}_3$ ;  $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) at room temperature to afford the monochloro derivatives  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Cl}]$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $M = \text{Zr}$  (**7**);  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $M = \text{Ti}$  (**8**),  $M = \text{Zr}$  (**9**);  $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $M = \text{Ti}$  (**10**),  $M = \text{Zr}$  (**11**)), respectively, which were isolated as solids or oils with yields higher than 74% (Scheme 1).

All compounds have been characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis, and the structure of complex **9** in the solid state was also determined by X-Ray diffraction methods on single crystals obtained from concentrated hexane solutions cooled at  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .

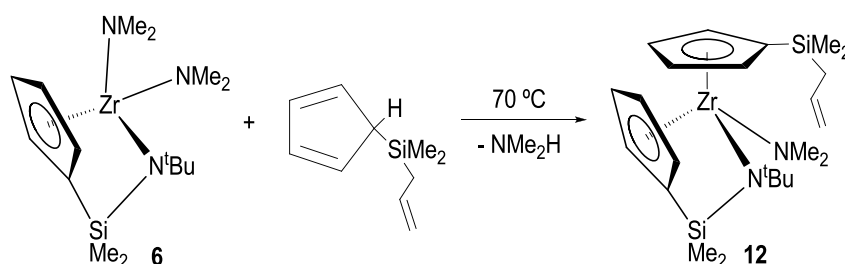


Scheme 1

The corresponding salts  $[\text{M}'(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]$  ( $\text{M}' = \text{Li}$  or  $\text{Na}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) were prepared according to literature procedure of previously reported synthesis by addition of  $\text{Li}^n\text{Bu}$  or  $\text{NaH}$  to diethyl ether solutions of the cyclopentadiene ligands  $(\text{C}_5\text{H}_6) = \text{Cp}^{\text{H}}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_3)] = \text{Cp}'$  and  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)] = \text{Cp}^{\text{alil}}$ .<sup>[5, 11, 12]</sup>

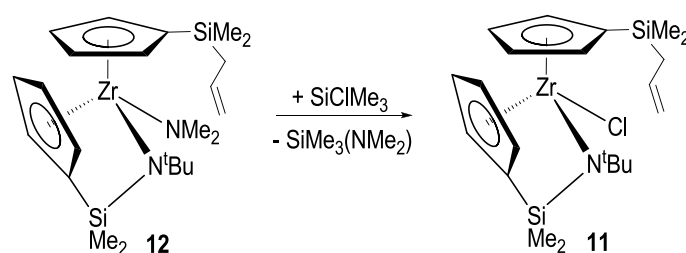
#### 4) Amine elimination reaction with derivatives $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_2]$ ( $\text{M} = \text{Ti}$ , $\text{Zr}$ )

The preparation of monoamido compounds has been attempted through reaction of the diamido derivatives  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  (**5**),  $\text{Zr}$  (**6**)),<sup>[10]</sup> with the corresponding cyclopentadiene ligands. Following this procedure, no reaction took place when toluene solutions of compound **5** and trimethylsilyl-cyclopentadiene<sup>[5]</sup> or allyldimethylsilyl-cyclopentadiene,<sup>[12]</sup> respectively, were warmed at temperatures between 40-80 °C. Analogous results were obtained from reaction of **6** and trimethylsilyl-cyclopentadiene. However, reaction of complex **6** with the allyldimethylsilyl-cyclopentadiene ligand, in a 1:1 mixture of toluene/hexane at 70 °C, afforded, after three days, yellow crystals which were identified by NMR spectroscopy and elemental analysis as the derivative  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{NMe}_2]$  (**12**) with yields of 96% (Scheme 2).



Scheme 2

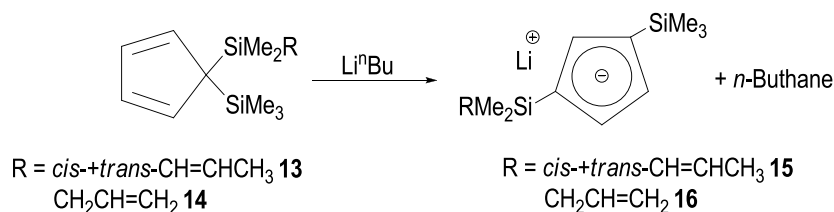
The required temperature for the reaction to proceed made the same method unsuccessful for the unsubstituted cyclopentadiene, which dimerize in this conditions to afford the corresponding 4,7-methane-3a,4,7,7a-tetrahydroindene ( $C_{10}H_{12}$ ) derivative. Transformation of complex **12** in the corresponding chloro compound **11** could be made by treatment with  $SiClMe_3$  at 65 °C during one night.



Scheme 3

### Synthesis of amidosilylcyclopentadienyl zirconium monochloro compounds with mixed disilyl-substituted cyclopentadiene

The 1,3 di-substituted lithium salts  $Li[C_5H_3-1-SiMe_2(cis-+trans-CH=CHCH_3)-3-SiMe_3]$  (**15**) and  $Li[C_5H_3-1-SiMe_2(CH_2CH=CH_2)-3-SiMe_3]$  (**16**) were obtained by addition of  $Li^nBu$  to diethyl ether solutions of the cyclopentadiene ligands  $[C_5H_4-5-SiMe_2(cis-+trans-CH=CHCH_3)-5-SiMe_3]$  (**13**) and  $[C_5H_4-5-SiMe_2(CH_2CH=CH_2)-5-SiMe_3]$  (**14**) (Scheme 4) which have been isolated as white solids with yields of 98 and 80%, respectively, and fully characterized in solution by NMR spectroscopy.

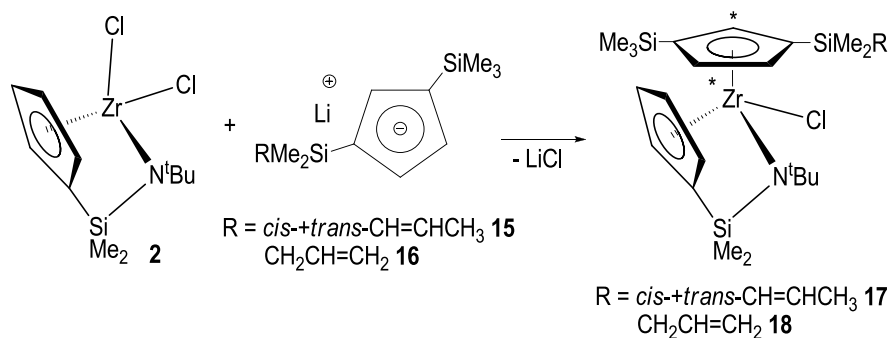


Scheme 4

Cyclopentadiene ligands **13** and **14** were previously prepared in our group.<sup>[13]</sup>

Derivative **15** was identified as a 1:2 mixture of corresponding *cis* and *trans* isomers. The 1,3 disposition of the silyl groups in complexes **15** and **16** was confirmed by NOESY 2D experiments and by comparison of the coupling constants due to the AA'B pattern for the  $C_5H_3$  protons in  $^1H$ -NMR spectra of **16** with other results found in the literature.<sup>[14]</sup>

Mixed disilyl-substituted cyclopentadienyl zirconium derivatives were prepared by treatment of the zirconium compound **2** with the cyclopentadienyl lithium salts *cis*-+*trans*-**15** or **16**, in toluene, at room temperature, for 16-18 hours. The corresponding zirconium derivatives  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\textit{cis}\text{-+}\textit{trans}\text{-CH=CHCH}_3)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  (**17**) or  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}]$  (**18**) were obtained as shown in scheme 5, as orange oils in ca. 90% yields.



**Scheme 5**

The presence of a stereogenic zirconium center and enantiotopic faces of the mixed 1,3-disilyl-cyclopentadienyl ring caused possible formation of two pairs of enantiomers, spectroscopically distinguishable. The NMR study of both derivatives *cis*-+*trans*-**17** and **18** indicated the presence of two different diastereomers, **17a,b** and **18a,b**, in a:b ratios of ca. 1:1.

Thus, <sup>1</sup>H-NMR spectra of compound *cis*-+*trans*-**17** showed a very complicated set of resonances due to the presence of two stereoisomers for each *cis* (*cis*-**17a**, *cis*-**17b**) and *trans* (*trans*-**17a**, *trans*-**17b**) spatial disposition of the alkene fragment. All stereoisomers have been fully spectroscopically characterized but unfortunately, any of them could be isolated independently.

### Attempts to prepare amidosilylcyclopentadienyl titanium monohydride compounds

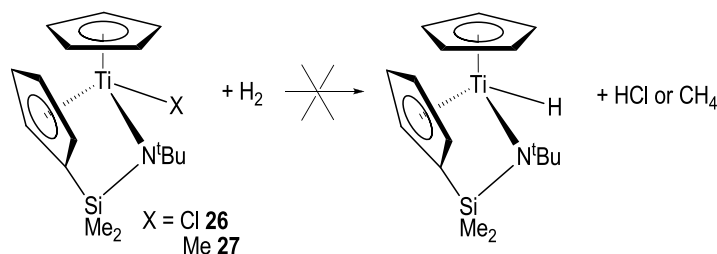
The first synthetic method used in the attempts to prepare amidosilylcyclopentadienyl titanium hydride complexes was the reaction of the corresponding chloro complexes with an agent capable of yielding a hydride ligand such as Na[BHET<sub>3</sub>].



Treatment of chloro titanium complexes  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$  (**26**)<sup>[15]</sup> and **8** with  $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$  in THF did not allow us to obtain the corresponding titanium hydrides. In these reactions, formation of dark solutions was observed.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum indicated the presence of paramagnetic compounds, due to the easier reduction of titanium (IV) compared with zirconium (IV). For this reason we tried alternative routes of synthesis.

#### ❖ Hydrogenation reactions

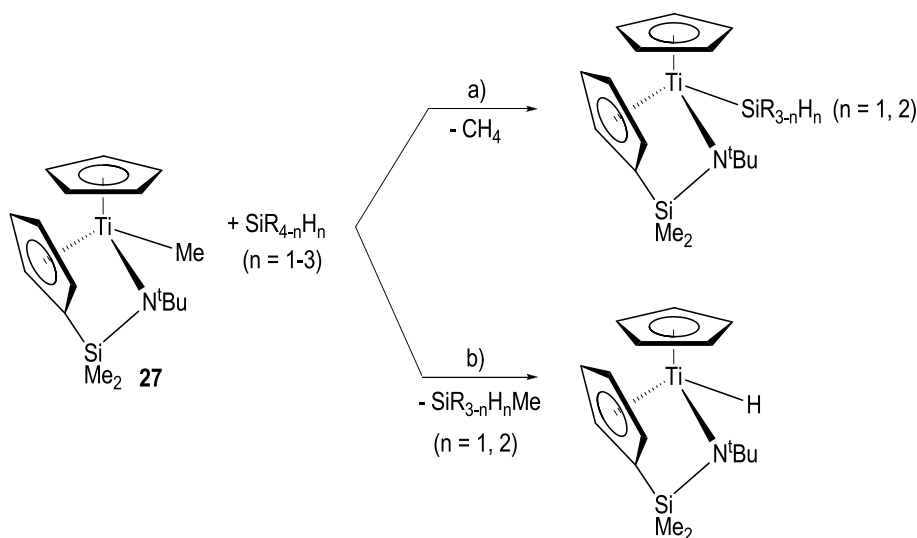
Hydrogenation of chloro or alkyl derivatives **26** or  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CH}_3]$  (**27**) (described in the next chapter) with molecular hydrogen (Scheme 6), afforded recovery of the unchanged starting compounds.



**Scheme 6**

#### ❖ Reactions with hydrosilanes

Treatment of titanium-alkyl derivatives with hydrosilanes can lead to the formation of titanium-silicon bonds by elimination of alkane (Scheme 7, a), or titanium-hydride bonds with formation of the corresponding alkylsilane (Scheme 7, b).



**Scheme 7**

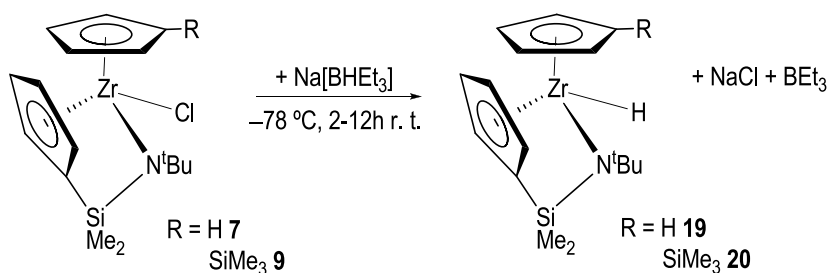
With this idea, complex **27** was mixed in an NMR tube with different hydrosilanes in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> and the process was monitored by <sup>1</sup>H-NMR. Treatment of **27** with SiMePh<sub>2</sub>H at room temperature in both, 1:1 and 1:5 stoichiometries, allowed recovery of unchanged starting derivatives. Heating the reaction mixture up to 80 °C, produced the color change of the solutions from orange to green, which took place along with the appearance, in the <sup>1</sup>H-NMR spectrum, of a series of broad and poorly resolved signals within δ 1.7-0.10 chemical shifts. These results suggest the presence of paramagnetic Ti(III) species, which couldn't be isolated and characterized. A minor singlet at δ 0.16, assigned to CH<sub>4</sub>, was also observed.

The reaction of **27** with SiPhH<sub>3</sub> in 1:1 stoichiometric ratio showed, after 3 days at room temperature, the disappearance of the signals corresponding to the starting products and the appearance of a series of broad and poorly resolved signals in δ 1.7-0.17 chemical shifts, also related to Ti(III) species. New signals within the chemical shifts of δ 7.50-7.44 and δ 5.68-4.50, corresponding to Ph-Si-H groups, suggests the formation of SiMePhH<sub>2</sub> and other hydrosilanes of different structure (SiPhH)<sub>n</sub>.

These both results have been described in Chapter V of this thesis, and lead us to propose that in these conditions, Ti-H and/or Ti-SiR<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub> (n = 1, 2) species are formed. Formation of related dinuclear Ti(III) derivatives with hydride and/or silyl bridged ligands between two metal atoms has been described in the literature.<sup>[16]</sup> Such Ti-H/Ti-SiR<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub> species are generally active intermediates for the dehydrocoupling of silanes, and although stoichiometric conditions were used, the catalytic processes involving these species could take place with formation of different hydrosilanes compounds that could not be easily identified.

### Synthesis of amidosilylcyclopentadienyl zirconium monohydride compounds

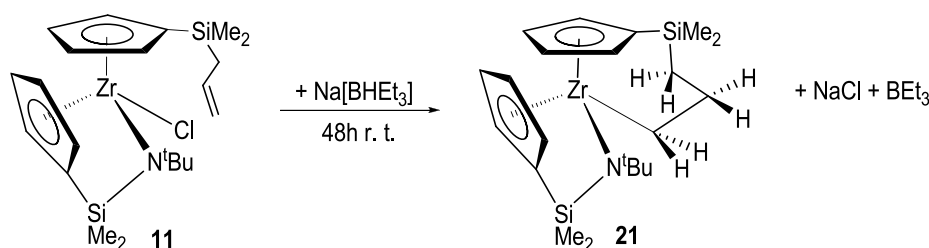
Reaction of the monochloro compounds **7** and **9** with equimolar amounts of the sodium triethylboronhydride, Na[BHEt<sub>3</sub>], in THF, led to formation of the monohydride complexes [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)H] (R = H (**19**), R = SiMe<sub>3</sub> (**20**)), respectively (Scheme 8), which can be isolated as oils in ca. 85% yields and have been fully characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis.



Scheme 8

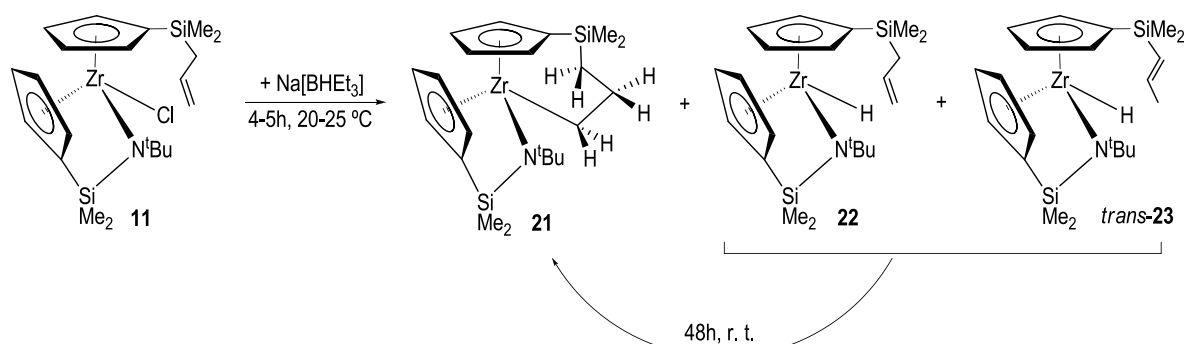
Reaction of **11** with Na[BHET<sub>3</sub>]

Unlike that described above, treatment of **11** with Na[BHET<sub>3</sub>] in THF did not allow isolation of the expected hydride derivative, leading, after 12 hours at room temperature, to formation of a mixture of at least three different compounds. Stirring the reaction mixture for 48 hours at room temperature, or alternatively, heating at 45 °C for 12 hours, allowed isolation of a yellow oil which was identified by NMR and fully characterized as pure zirconacycle complex [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>)] (**21**) (Scheme 9).



Scheme 9

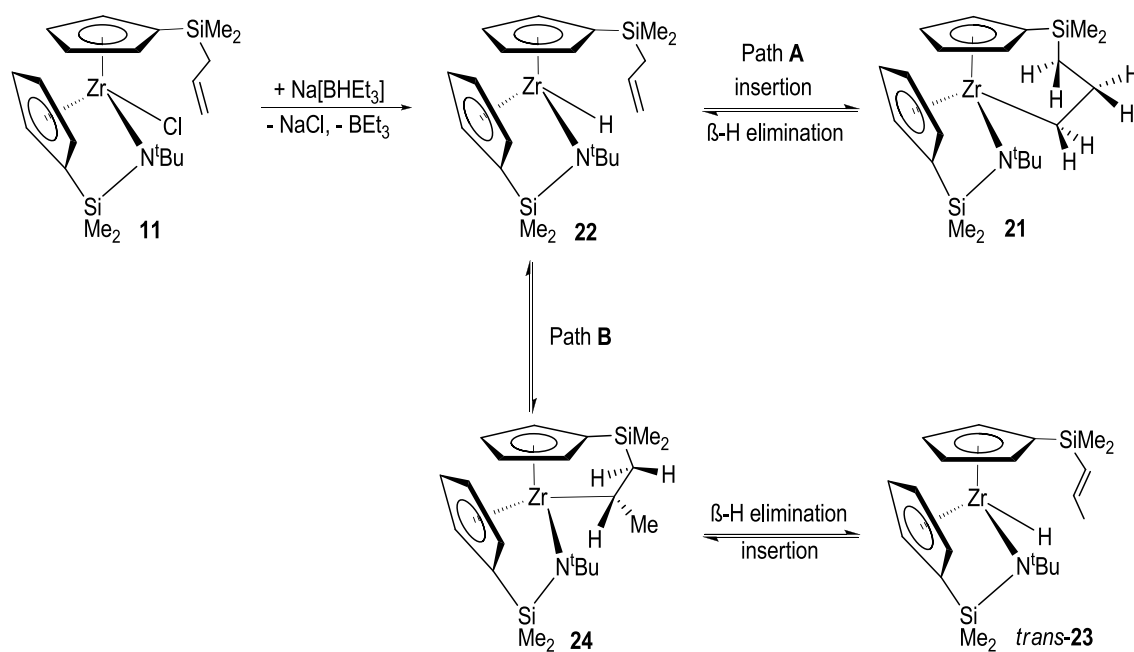
When the reaction of **11** with Na[BHET<sub>3</sub>] was monitored by NMR spectroscopy, substantial fractions of the starting derivative **11** were still detected after 2 hours at -15 °C, with two new sets of signals assigned to the zirconacycle **21** and the expected hydride [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)H] (**22**), in a **11**:**21**:**22** ratio of 1:1:0.5, respectively. The increase of the reaction temperature to 20-25 °C allowed complete conversion of **11** into derivatives **21** and **22**, which are present in the mixture in a 1:1 ratio. After 4-5 hours at the same temperature, a new set of signals indicated formation of the *trans*-1-propenyldimethylsilylcyclopentadienyl hydride derivative [Zr(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ-N<sup>t</sup>Bu){η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>(*trans*-CH=CHCH<sub>3</sub>)}H] (**23**), in a **21**:**22**:**23** ratio of ca. 5:2:1.5. Upon standing the reaction mixture at room temperature, both hydride compounds slowly evolved into the hydrozirconation product **21**, which was the only observed product after 48 hours, as shown in scheme 10.



Scheme 10

The hydride derivatives **22** and **23** could not be isolated because of their rapid conversion into the zirconacycle **21**. However, the NMR studies of solutions of the mixture of these compounds in different ratios allowed their complete spectroscopic characterization.

The insertion of the Zr-H bond in the olefin pendant unit present in **22** would afford two possible zirconacycle derivatives, **21** and **24** (Scheme 11). Only the non observed five-membered zirconacycle compound **24** open the access through  $\beta$ -H elimination to the allyl isomerisation, which give rise to the detected *trans*-1-propenyldimethylsilyl-cyclopentadienyl hydride *trans*-**23**. DFT calculations confirmed that zirconacycle **21** has the lowest energy of all the species involved in the equilibrium showed in scheme 11, which agrees well with our experimental observations.

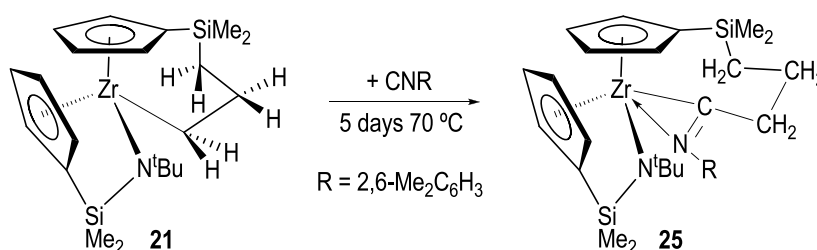


Scheme 11

## Reaction of zirconacycle derivative **21** with isocyanides

We studied the behavior of the zirconacycle **21** in the presence of unsaturated compounds such as isocyanides,  $C\equiv NR$ , to verify if the empty orbital present in our complex has the capacity to coordinate this type of substrate and generate the growth of the alkyl chain by insertion reactions.

Addition of one equivalent of  $C\equiv N(2,6-Me_2C_6H_3)$  to a toluene solution of **21** and heating the reaction mixture for 5 days at 70 °C, allowed the isolation of the corresponding iminoacyl derivative  $[Zr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^tBu)\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2CH_2CH_2-\eta^1-CH_2-\eta^1-C\equiv N(2,6-Me_2C_6H_3)\}]$  (**25**), as shown in scheme 12. Compound **25** has been fully characterized by IR, NMR spectroscopy and elemental analysis.

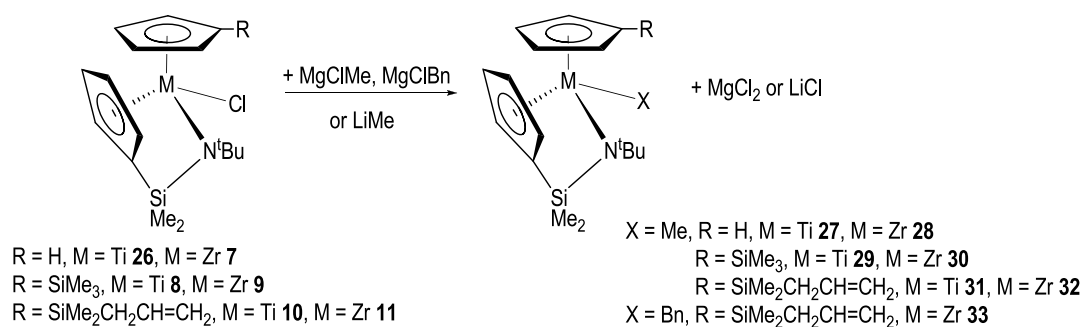


**Scheme 12**

The metal center of **25** has a vacant orbital able to receive the electronic density from the nitrogen atom, so the isocyanide group is  $\eta^1-\kappa-N$  coordinated to the zirconium atom, which has been confirmed by 1D NOESY techniques and IR spectroscopy.

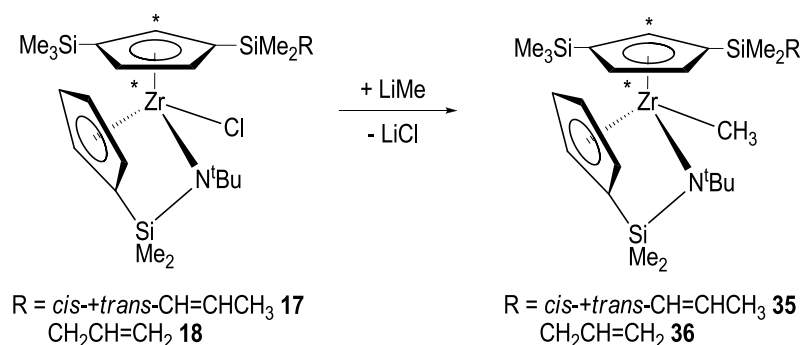
## Synthesis of amidosilylcyclopentadienyl monoalkyl compounds

The monochloro complexes **7-11** and **26**<sup>[15]</sup> reacted with excess  $MgClMe(THF)_2$ ,  $MgClBn$  or  $LiMe$  in toluene, THF or diethylether, at room temperature to afford the corresponding monoalkyl derivatives  $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N^tBu)(\eta^5-C_5H_4R)X]$  ( $X = Me$ ,  $R = H$ ,  $M = Ti$  (**27**),  $M = Zr$  (**28**);  $R = SiMe_3$ ,  $M = Ti$  (**29**),  $M = Zr$  (**30**);  $R = SiMe_2CH_2CH=CH_2$ ,  $M = Ti$  (**31**),  $M = Zr$  (**32**);  $X = Bn$ ,  $R = SiMe_2CH_2CH=CH_2$ ,  $M = Zr$  (**33**)) (Scheme 13), which have been isolated as oils in ca. 85-90% yields and fully characterized.

**Scheme 13**

### Synthesis of amidosilylcyclopentadienyl zirconium monoalkyl compounds with mixed disilyl-substituted cyclopentadiene

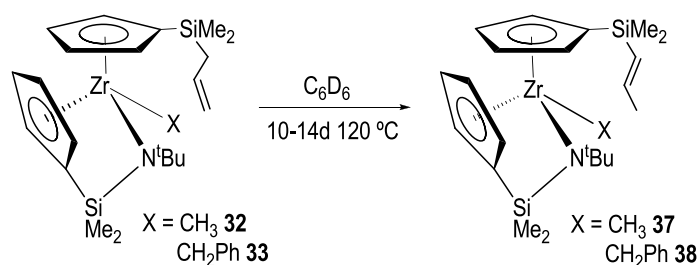
Alkylation of the Zr-Cl bond in *cis*-+*trans*-**17** and **18** with  $\text{LiMe}$  in diethyl ether afforded the corresponding methyl derivatives  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\textit{cis}\text{-+}\textit{trans}\text{-CH}=\text{CHCH}_3)\text{-3-SiMe}_3\}\text{CH}_3]$  (**35**) and  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{CH}_3]$  (**36**) (Scheme 14), which have been isolated as oils with 90 and 79% yields, respectively, and fully characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis.

**Scheme 14**

The NMR study of both derivatives *cis*-+*trans*-**35** and **36** indicated, as in the case of the corresponding chloro compounds, that the reaction did not proceed stereoselectively and affords four possible diastereomers, two for each *cis* and *trans* isomer of the alkene unit present in complex **35**, and two diastereomers for compound **36**.

### Intramolecular isomerization of allyldimethylsilyl-cyclopentadienyl unit

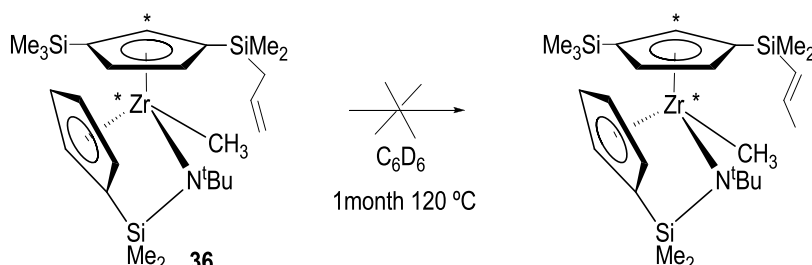
The pendant allyl unit of the alkyl derivatives **32** and **33** isomerizes under certain reaction conditions. When benzene- $d_6$  solutions of **32** were heated to 120 °C, the  $^1\text{H}$ -NMR spectra showed, after 10 days, the clean formation of *trans*-1-propenyldimethylsilyl-cyclopentadienyl alkyl derivative  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\textit{trans}\text{-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_3]$  (**37**). Surprisingly, allyl isomerization of benzyl compound **33** takes place in similar reaction conditions, and detection of pure  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\textit{trans}\text{-CH=CHCH}_3)\}\text{CH}_2\text{Ph}]$  (**38**) was possible after heating benzene- $d_6$  solutions of **33** at 120 °C for ca. 14 days (Scheme 15).



**Scheme 15**

The selective allyl- to *trans*-1-propenyldimethylsilyl-cyclopentadienyl isomerization of both complexes **32** and **33** was unambiguously determined from  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra of the final derivatives **37** and **38**.

No isomerization was observed when heating benzene- $d_6$  solutions of **36** (Scheme 16), suggesting that the presence of an additional group in the allyldimethylsilyl-cyclopentadienyl ring determines the different reaction progress.

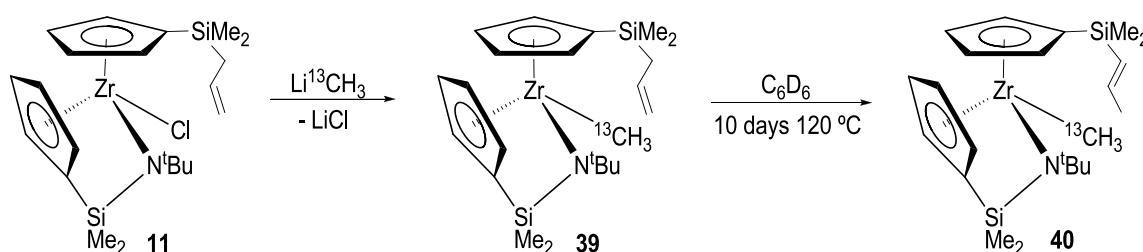


**Scheme 16**

Assuming an M-H addition/elimination mechanism, transformation of **32** and **33** into **37** and **38**, respectively, would involve consecutive insertion and  $\beta$ -H, -alkyl elimination reactions of the

Zr-CH<sub>3</sub> bond into the olefin unit. In any case,  $\beta$ -methyl and, even less feasible,  $\beta$ -benzyl elimination processes are required as final steps of the reaction to produce compounds **37** and **38**, respectively, from the starting alkyl derivatives **32** and **33**.

In order to learn more about the pathways followed for the metal-alkyl group during the allyl isomerization, we decided to synthesize the labelled [Zr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa$ -N<sup>t</sup>Bu)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>] (**39**), by reacting **11** with Li<sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>[17]</sup> 1.5M in diethyl ether during one night. Upon heating benzene-*d*<sub>6</sub> solutions of **39**, the <sup>13</sup>C-NMR spectra showed that *trans*-1-propenyldimethylsilyl-cyclopentadienyl derivative [Zr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa$ -N<sup>t</sup>Bu){ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>(*trans*-CH=CHCH<sub>3</sub>)}<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>] (**40**) was cleanly formed after ca. 10 days at 120 °C (Scheme 17).



**Scheme 17**

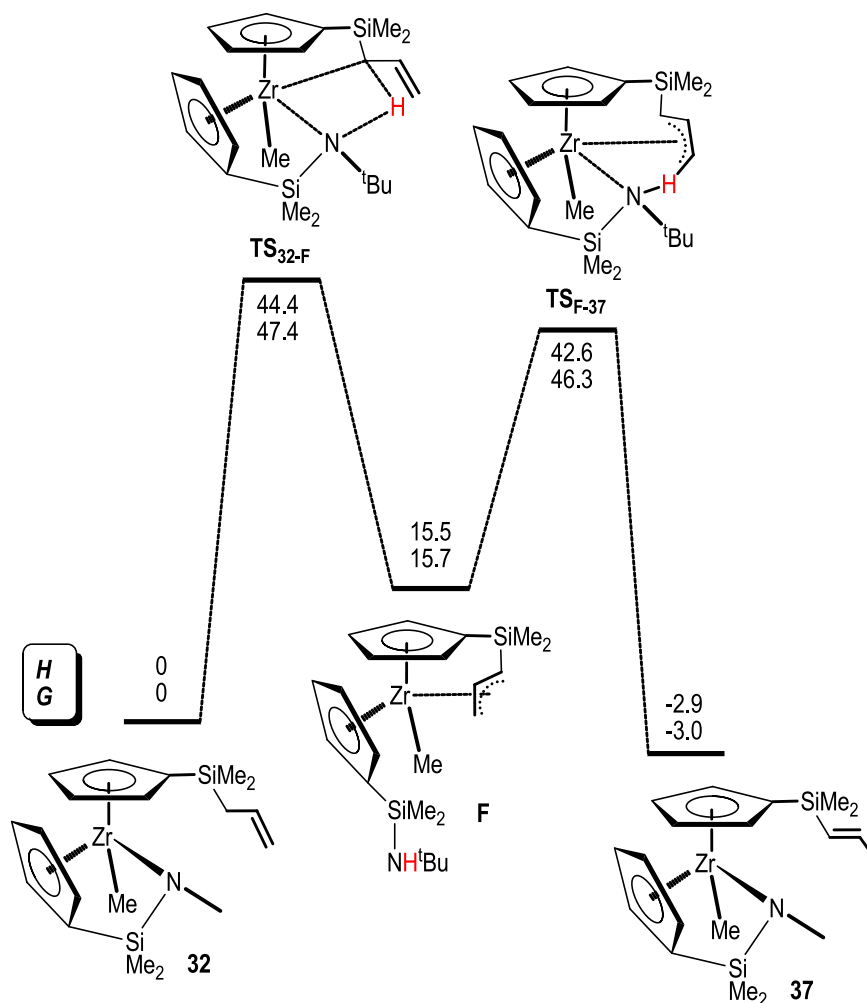
The <sup>13</sup>C-NMR analysis of the product showed no <sup>13</sup>C incorporation at any of the carbon resonances due to the pendant 1-propenyl unit, showing no evidence for insertion of Zr-<sup>13</sup>CH<sub>3</sub> bond into the olefin fragment and/or  $\beta$ -<sup>13</sup>CH<sub>3</sub> elimination processes. These experimental results suggest a different mechanism in which no  $\beta$ -H, -alkyl insertion/elimination reactions takes place during the allyl to *trans*-1-propenyl transformation.

The DFT computational study carried out with derivative **32** as model also confirmed the nonfeasibility of such mechanism.

Metal complexes with metal-oxygen and -nitrogen bonds facilitate H-H and C-H bond activation reactions. The positioning of a nucleophilic/basic heteroatom ligand (such as amido, alkoxy, imido, oxo, etc) adjacent to a Lewis-acidic metal center provides opportunities for activation of organic substrates toward controlled bond-breaking and bond-forming reactions.<sup>[18]</sup> Weak C-H...X interactions are claimed to be responsible for this kind of reactivity.<sup>[19]</sup> As formation of M-hydride intermediate species can be rejected, we took into account these



antecedents and considered the possibility that isomerization on derivatives **32** and **33** is initiated through an unusual Zr-N assisted 1,3-allylic proton shift as shown in figure 3.



**Figure 3**

In this proposed mechanism, the alkyl group does not play any role in the isomerization of the allyl unit. Thus, solutions of the corresponding chloro derivative should also give the isomerization of the allyl to *trans*-1-propenyl unit.

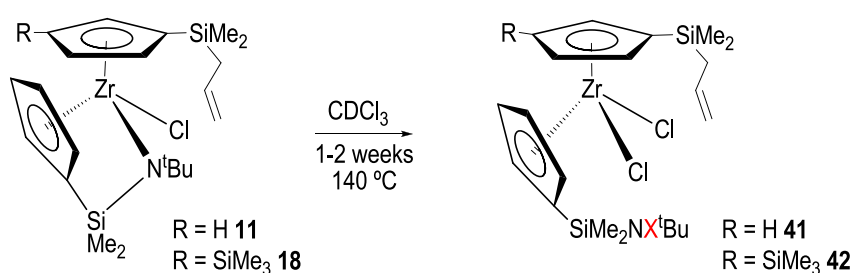
In order to investigate this hypothesis, we examined the thermal behaviour of the allyldimethylsilyl-cyclopentadienyl chloro derivatives **11** and **18**.

Heating of benzene-*d*<sub>6</sub> solutions of **11** or **18** at 120 °C showed no change of the starting derivatives after 2-3 weeks, at this temperature. The DFT calculations for the corresponding chloro intermediate, **TS<sub>11-F</sub>** (the similar intermediate **TS<sub>32-F</sub>**, Figure 3, for the methyl derivative **32**) points to a slightly higher energy ( $\Delta H = 45.7$  kcal/mol,  $\Delta G = 48.6$  kcal/mol), which would

mean a slower process than that of the corresponding compound **32**, and could explain the experimental observations.

### Behaviour of compounds **11** and **18** in $\text{CDCl}_3$

When a chloroform- $d_1$  solution of **11** was heated at 140 °C, disappearance of **11** and formation of a new set of signals, which was identified by NMR spectroscopy as derivative  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^{\text{X}}\text{tBu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}_2]$  (**41**) (Scheme 18) was observed after one week.



**Scheme 18**

An analogous process took place when heating chloroform- $d_1$  solutions of **18**. The reaction proceeded with the formation of a new set of signals in the  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum, which allowed us to propose formation of  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^{\text{X}}\text{tBu})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-3-SiMe}_3\}\text{Cl}_2]$  (**42**), as shown in scheme 18.

These experimental observations support that evolution of chloroform- $d_1$  solutions of compounds **11** and **18** are different in nature to the processes undergone by the alkyl derivatives **32** and **33** in benzene- $d_6$ .

## Catalysis

### Isomerization of olefins

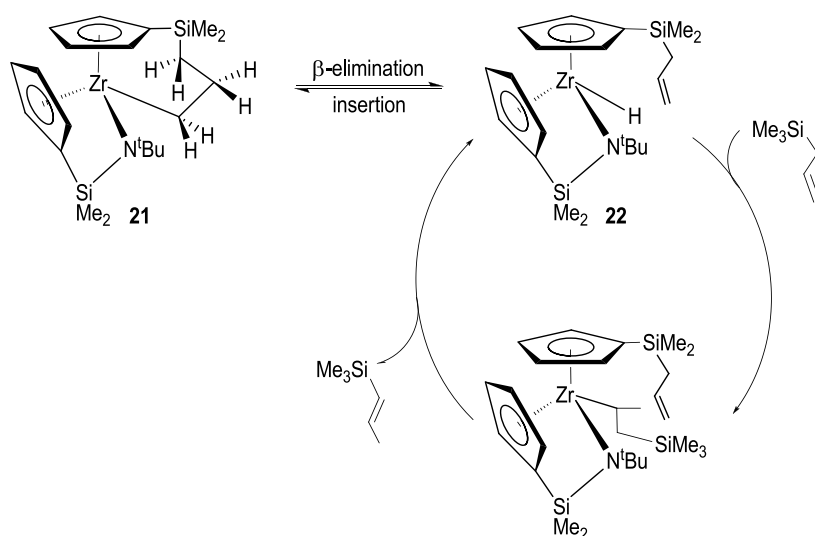
The monohydride derivatives **19** and **20** were studied as catalysts for intermolecular isomerization of terminal and internal olefins. Both catalysts showed a moderate activity for the conversion of terminal olefins into internal ones, with different selectivities for *cis* and *trans* alkene isomers. The selectivity for the *trans* isomer was higher with compound **19**, and increased

with increasing [Cat]/[S] ratio from 1 to 25%, the temperature from 50 to 100 °C and the reaction times.

The reactions with internal alkenes allowed us to confirm that *cis-trans* conversion took place with our derivatives. In the absence of hydride compounds, no *cis-to-trans* isomerization of the internal olefins tested was observed after one week at 140 °C.

Only when using 4,4-dimethyl-2-pentene we were able to observe the formation of corresponding terminal olefin, 3-*tert*-buthyl-1-propene, which proceeded with low conversions.

The zirconacycle **21** was also tested in the isomerization reaction of allyltrimethylsilane, affording, selectively, *trans*-trimethyl(1-propenyl)silane with conversions higher than 50% when a [Cat]/[S] ratio of 50% and temperatures of 100 to 140 °C were used. The most interesting feature is that <sup>1</sup>H-NMR spectra showed always clean formation of *trans*-trimethyl(1-propenyl)silane together with the set of signals due to zirconacycle derivative **21**. Recovery of unmodified compound implies formation of zirconium hydride **22** as the active specie of the isomerization (Scheme 19).



**Scheme 19**

### Dehydrocoupling of phenylsilane

Alkyl complexes **27** and **28** and the hydride derivative **19** have shown to be active in the dehydrocoupling of phenylsilane.

Complex **27** produced, at room temperature, polysilane chains with molecular weight distributions, which confirmed the presence of linear chains larger than those obtained with MCp<sub>2</sub>X<sub>2</sub> metallocenes<sup>[20, 21]</sup> (M = Ti, Zr, X = Me) and of the same order than those produced in

similar conditions with  $\text{ZrCpCp}^*\text{Cl}_2/\text{Li}^n\text{Bu}$ .<sup>[22]</sup> When the reaction temperature was increased from 25 to 70 °C, the percentage of cyclic versus linear fractions also increased. The increasing of the reaction time from 10 to 24 hours caused a dramatic reduction in the average molecular weights, due to degradation of the chains under such conditions.

It is well known that zirconium complexes are generally more selective than titanium towards formation of silicon linear polymers versus cyclic oligomers.<sup>[20, 23]</sup> Our experiments also confirmed this general trend. Thus, the catalytic reactions carried out with the titanium derivative **27**, produced polymers with lower linear:cyclic ratios at room temperature than those obtained with the zirconium complex **28**. Even at 70 °C, compound **28** afforded a polymer product with a higher linear:cyclic ratio than that obtained with compound **27** under similar reaction conditions, although the average molecular weights are not significantly different.

Comparing the alkyl zirconium complex, **28** and zirconium hydride, **19** we observed that, as expected, the zirconium-hydride bond is more reactive than the zirconium-alkyl bond. Thus, within all the derivatives tested as catalysts in the dehydrocoupling process, compound **19** was found to be the most active, producing polymers of molecular weights higher than those described to date.<sup>[24]</sup>

### Hydrosilylation of olefins

The mono and dialkyl compounds **27-29**,  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  **34**,  $\text{M} = \text{Zr}$  **43**) and the monohydride derivative **19** were studied as catalysts for the intermolecular hydrosilylation of styrene, 1-hexene and isoprene with  $\text{SiPhH}_3$  and  $\text{SiPh}_2\text{H}_2$ . These catalysts showed a relative high activity in this process, with good selectivities for the anti-Markovnikov hydrosilylation product.

The hydrosilylation process competes with hydrogenation of the corresponding olefins, showing different product distributions, which depends on the catalyst, the olefin and the reaction conditions. In general, transition metal compounds act as catalysts in the presence of alkenes and hydrosilanes to afford corresponding hydrosilylation and hydrogenation products, formed together with corresponding low molecular weight silicon oligomers due to secondary dehydrocoupling reactions of the hydrosilane used.<sup>[25]</sup> Noteworthy in this regard, our derivatives showed activity towards the alkene hydrosilylation reactions without formation of any silicon oligomer.

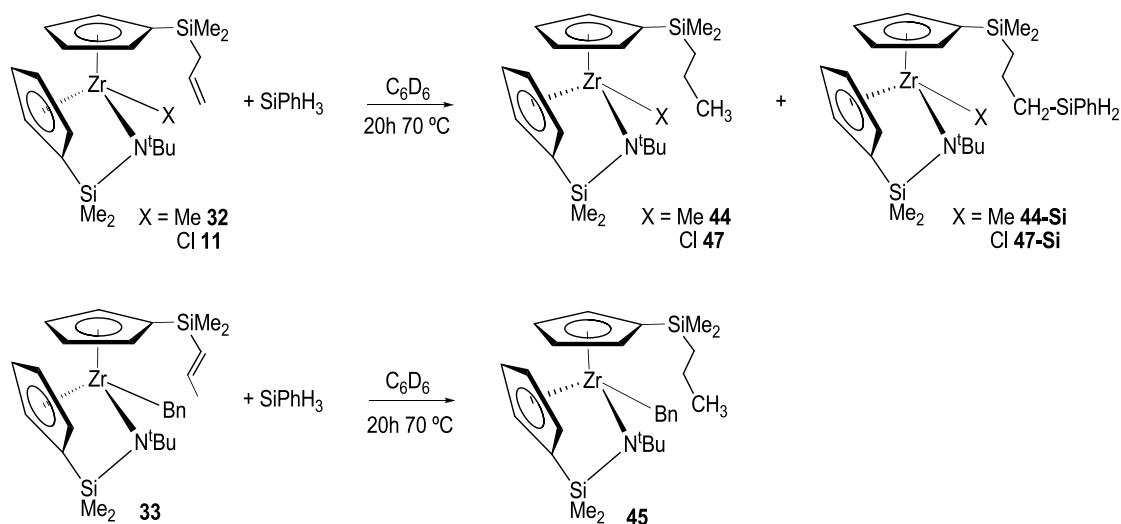
Titanium compounds are more active than zirconium ones, but poor selectivities towards the hydrosilylation products were obtained. Thus, reactions of the alkyl titanium compounds with styrene and/or 1-hexene showed a ~50:50 ratio of hydrosilylation and hydrogenation products.

For the zirconium complexes tested, the selectivity towards the hydrosilylation product depends in a higher extent on the olefin. The best results found in this context were found for the styrene hydrosilylation, which proceed with selectivities of ca. 90%.

Surprisingly, the complexes tested, which have one single reactive group and closer metal environments were found to be more active than metallocene dialkyl catalysts **34** and **43**.

When isoprene was used as substrate, two different products were obtained, depending on the nature of the catalyst. While titanium complex **27** gave the 1,4 addition product, the zirconium compounds **28** and **19** afforded the 3,4 addition product, which means that the Si-H bond was selectively added in only one of the double bonds present in isoprene, with formation of the corresponding Markovnikov product.

Reaction of alkyl complexes **32** and **33** and chloro derivative **11** with  $\text{SiPhH}_3$  showed the formation of mixtures of products derived from the intramolecular hydrogenation and hydrosilylation of the allyl or 1-propenyl chain in almost the same proportion, as shown when the intermolecular hydrosilylation studies have been performed.



**Scheme 20**

## General Methods

All manipulations were performed under argon (Air-Liquide, with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O < 3ppm), using standard Schlenk and vacuum line techniques or in a glove-box MBraun MOD System (O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O < 1ppm). Solvents were dried by known procedures<sup>[26]</sup> and used freshly distilled, or using a MB-SPS purification system. Deuterated solvents were stored over activated 4 Å molecular sieves in teflon-valved flasks and previously degassed by several freeze-pump-thaw cycles. C, H and N microanalyses were performed on a Perkin-Elmer 240-C. NMR spectra were recorded in a Bruker AV400 (<sup>1</sup>H-NMR at 300 MHz, <sup>13</sup>C-NMR at 75MHz and <sup>29</sup>Si-NMR at 75MHz). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts are reported relative to TMS, or using the internal reference of the spectrometer for <sup>29</sup>Si chemical shifts. Coupling constants *J* are given in Hz. The isomerisation and hydrosilylation reactions were carried out in a Young-valved NMR tubes and the transformation monitored by NMR spectroscopy. The molecular weights and molecular weight distributions of the polysilanes were determined by gel-permeation chromatography relative to polystyrene standards, using trichlorobenzene as solvent.

## Conclusions

- We have prepared new chiral *ansa*-amidosilylcyclopentadienyl titanium and zirconium chloro complexes with additional monosilyl-cyclopentadienyl ligands, **7-11** and zirconium compounds **17** and **18** with additional disilyl-cyclopentadienyl ligands. All derivatives were synthesized by metathesis reactions of the corresponding lithium salts of monosilyl- and disilyl-cyclopentadienyl derivatives with amidosilylcyclopentadienyl titanium and zirconium dichloro compounds.
- Complexes **17** and **18** represent the first cyclopentadienyl derivatives of group 4 with a mixed substituted ring, having two different alkylsilyl groups as substituents, -SiR<sub>2</sub>R and -SiR<sub>3</sub>. The introduction of different olefinic fragments (allyl and 2-methyl-1-propenyl) has been useful in order to study different pathway processes of group 4 metal-catalyzed alkene transformations.
- The introduction of disubstituted-cyclopentadienyl systems has led to mixtures of different diastereomers, which has confirmed the non-stereoselectivity of the synthesis process.
- The application of different methods of synthesis has not allowed us to obtain the corresponding titanium hydride derivatives.

- We have prepared new chiral *ansa*-amidosilylcyclopentadienyl zirconium hydride complexes **19** and **20** with monosilyl-cyclopentadienyl ligands through reaction of the corresponding amidosilylcyclopentadienyl chloro derivatives **7** and **9** with Na[BHEt<sub>3</sub>], respectively.
- Analogous reaction with the allylcyclopentadienyl zirconium complex, **11** has led to detection of hydride derivative **22**, which undergoes selective intramolecular isomerization of the allyl unit, with formation of *trans*-1-propenyldimethylsilyl-cyclopentadienyl, **23**. However, compounds **22** and *trans*-**23** evolve in solution to the zirconacycle complex **21**, which is the most thermodynamically stable product.
- Zirconacycle derivative **21** has the ability to insert C≡N bonds of isocyanide derivatives into the Zr-alkyl bond, with formation of the corresponding compound **25**.
- New chiral *ansa*-amidosilylcyclopentadienyl titanium and zirconium alkyl complexes **27-33** with monosilyl-cyclopentadienyl ligands, and zirconium compounds **35** and **36** with disilyl-cyclopentadienyl ligands were prepared by alkylation reactions of the corresponding chloro amidosilylcyclopentadienyl derivatives with different alkylating reagents.
- Methyl zirconium complex **32** and benzyl **33** selectively isomerize the double bond of the allyl unit to *trans*-1-propenyl fragment. The experimental behavior of this process and the theoretical calculations suggests a novel way of isomerization, which involves a Zr-N assisted 1,3-allylic proton shift.
- The chloro derivatives **11** and **18** did not produce the intramolecular isomerization of the allyl unit when benzene-*d*<sub>6</sub> was used as solvent. Heating solutions of complexes **11** or **18** in chloroform-*d*<sub>1</sub> caused the breakdown of Zr-N bonds of the amidosilylcyclopentadienyl system and formation of new species whose symmetry in solution agree with derivatives **41** and **42**.
- Alkyl titanium and zirconium complexes and hydride zirconium derivatives with a single reactive M-X bond have shown to act as active catalysts in the alkene isomerization and in the Si-C/Si-Si bond formation.
- Hydride catalysts **19** and **20** showed a moderate activity for the conversion of terminal olefins into internal ones, with different selectivities for *cis* and *trans* alkene isomers. The reactions with internal alkenes allowed us to confirm that *cis-trans* conversion took place.
- The reaction of zirconacycle complex **21** with allyltrimethylsilane afforded selectively, *trans*-trimethyl(1-propenyl)silane, which implies formation of zirconium hydride **22** as the active specie of the isomerization.

- Titanium complex **27** produced, at room temperature, polysilane chains with molecular weight distributions, which confirmed the presence of linear chains larger than those described earlier with metallocene titanium derivatives.
- Zirconium compound **28** afforded polymer products with a higher linear:cyclic ratio than that obtained with compound **27** at room temperature or at 70 °C, although the average molecular weights at 70 °C were not significantly different.
- Hydride derivative **19** was found to be the most active, producing polymers of higher molecular weights than those described to date.
- Monoalkyl compounds **27-29**, dialkyl derivatives **34** and **43** and monohydride complex **19** were studied as catalysts for the intermolecular hydrosilylation. Derivatives **27-29** and **19** showed good selectivities for the anti-Markovnikov hydrosilylation products. The hydrosilylation process competes with hydrogenation of the corresponding olefins but formation of silicon oligomers was never observed.
- Titanium compounds are more active but less selective towards the hydrosilylation products than zirconium ones. For the zirconium complexes tested, the selectivity towards the hydrosilylation product depends also on the olefin.
- The complexes tested as catalysts, which have one single reactive group and closer metal environments were found to be more active than metallocene dialkyl catalysts **34** and **43**.
- Alkyl derivatives **32** and **33** and chloro compound **11** showed, in the reaction with  $\text{SiPhH}_3$ , the formation of mixtures of products derived from the intramolecular hydrogenation and hydrosilylation of the allyl or 1-propenyl unit.



## References

- [1] J. Boor, *Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization, Academic: New York* **1979**; M. Bochmann, *Dalton Trans.* **1996**, 255; H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143; D. E. Bergbreiter, G. L. Parsons, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 47; C. Averbuj, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8755; L. Lukesova, M. Horacek, P. Stepnicka, R. Gyepes, I. Cisarova, J. Kubista, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1919; E. Y.-X. Chen, *Dalton Trans.* **2009**, 8784; V. Busico, *Dalton Trans.* **2009**, 8794; W. Kaminsky, A. Funck, H. Hahnsen, *Dalton Trans.* **2009**, 8803; K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811; M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, 29, 4711.
- [2] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011.
- [3] H. Schutenhaus, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 777.
- [4] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5172; G. Jiménez, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, M. Bochmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2361; A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587; M. V. Galakhov, G. Heinz, P. Royo, *Chem. Commun.* **1998**, 17; C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962; F. Goettmann, *Chem., Eur. J.* **2005**, 11, 7416.
- [5] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 447.
- [6] J. A. Smith, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 159; F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233; F. Wochner, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 69; P. Burger, K. Hortmann, J. Diebold, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 9.
- [7] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169; F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245; H. G. Alt, A. Reb, K. Kundu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 211; J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789; H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 21; F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, 17, 5836; K. Kunz, G. Erker, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6181; S. Gómez-Ruiz, T. Hoche, S. Prashar, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, 24, 2061; Y. Mu, W. E. Piers, L. R. Macgillivray, M. J. Zaworotko, *Polyhedron* **1995**, 14, 1; Y. Zhang, Y. Mu, C. Lu, G. Li, J. Xu, Y. Zhang, D. Zhu, S. Feng, *Organometallics* **2004**, 23, 540; P. J. Sinnema, L. Van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, 16, 4245; D. Van Leusen, D. J. Beetstra, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2000**, 19, 4084; V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678.
- [8] A. R. Lavoie, M. H. Ho, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2003**, 864; A. R. Lavoie, R. M. Waymouth, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7147; D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4669; D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4674; D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4681; D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, 31, 4684; A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, R. Mulhaupt, *Macromolecules* **1997**, 30, 2818; X. C. Zhang, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, B. Hessen, *Chem. Commun.* **2005**, 1616.

- [9] M. C. Baird, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1471; J. Z. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708; M. González-Maupoe, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, *Organometallics* **2003**, *22*, 2694; J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2495; V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2252; T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4719; M. J. Humphries, K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2005**, *24*, 2039; W.-H. Sun, S. Liu, W. Zhang, Y. Zeng, D. Wang, T. Liang, *Organometallics* **2010**, *29*, 732; J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448.
- [10] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572; L. F. Braun, T. Dreier, M. Christy, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3976.
- [11] R. B. King, F. G. Stone, W. L. Jolly, G. Austin, W. Covey, D. Rabinovich, H. Steinberg, R. Tsugawa, *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 99; G. Martínez, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*, **2003**.
- [12] J. Cano, P. Gómez-Sal, G. Heinz, G. Martínez, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- [13] G. Chahboun, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*.
- [14] J. Cano, *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*, **2002**.
- [15] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [16] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059; E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435; J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2980; J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239.
- [17] A. Al-Humydi, J. C. Garrison, W. J. Youngs, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 193.
- [18] K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15104; T. R. Cundari, T. V. Grimes, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13172; J. R. Fulton, M. W. Bouwkamp, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8799; T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2677; H. M. Hoyt, F. E. Michael, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1018.
- [19] M. J. Calhorda, *Chem. Commun.* **2000**, 801.
- [20] T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231.
- [21] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, *Organometallics* **1999**, *18*, 2223.
- [22] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1994**, *13*, 1548.
- [23] R. M. Shaltout, J. Y. Corey, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4309.
- [24] V. K. Dioumaev, K. Rahimian, F. Gauvin, J. F. Harrod, *Organometallics* **1999**, *18*, 2249; J. Y. Corey, *Advances in Organomet. Chem.* **2004**, *51*.
- [25] C. Aitken, J.-P. Barry, F. Gauvin, J. F. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, *Organometallics* **1989**, *8*, 1732; J. F. Harrod, S. S. Yun, *Organometallics* **1987**, *6*, 1381; H. G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757; J. Y. Corey, X.-H. Zhu, *Organometallics* **1992**, *11*, 672; Y. Ura, G. Gao, F. Bao, M. Ogasawara, T. Takahashi, *Organometallics* **2004**, *23*, 4804; M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1992**, *11*, 1095.
- [26] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* **1980**, 2nd Edition, Pergamon Press, Ltd. Oxford.

